ELEKTRON-SPIN-RESONANZ AN LOKALISIERTEN MOMENTEN IM SUPRALEITER $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Ulrich Engel
aus Jena

– Oktober 1974 –

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546513_0106

ELEKTRON-SPIN-RESONANZ AN LOKALISIERTEN MOMENTEN IM SUPRALEITER $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Freien Universität Berlin
Fachbereich Physik

vorgelegt von

Ulrich Engel
aus Jena

– Oktober 1974 –

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

1. Gutachter: Prof. Dr. S. Hüfner

2. Gutachter: Prof. Dr. K.D. Kramer

Tag der letzten mündlichen Prüfung: 10.12.1974

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung

I Einleitung 1

II Ziel der Arbeit und Auswahl der untersuchten Systeme 11

III Bekannte Untersuchungsergebnisse 14

IV Suszeptibilität und Zustandsdichte von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ 18

IV_1 Suszeptibilität 18

IV_2 Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$ 24

V ESR-Ergebnisse an $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ 28

V_1 $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ in der Normalleitung 28

V_2 $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ in der Supraleitung 33

V_3 Mischsystem $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ 39

VI Diskussion 41

VI_1 ESR-Ergebnisse für $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ in der Normalleitung 41

VI_2 ESR von $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ in der supraleitenden Phase 45

VI_3 Korrelation zwischen ESR und Supraleitung von $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ 49

Abbildungen 54

Anhang 1 Supraleitungssprungtemperatur von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ 78

Anhang 2 Probenpräparation und Kontrolle der Probenqualität 82

Anhang 3 Meßmethoden und Fehlerquellen 90

Literaturhinweise 95

Zusammenfassung

Es wurden ESR-Experimente an Gd in den supraleitenden, intermetallischen Verbindungen $CeRu_2$ und $LaRu_2$ sowie ihre Mischphase $La_xCe_{1-x}Ru_2$ in normal- und supraleitender Phase durchgeführt. Die Änderung der g-Verschiebung Δg und des Anstiegs der Linienbreite mit der Temperatur b in Abhängigkeit von der La-Konzentration wird für die Normalleitung als Funktion der Zustandsdichte $N(E_F)$ des Systems diskutiert. $N(E_F)$ wurde aus Suszeptibilitätsmessungen bestimmt. Es wird gezeigt, daß der Bahnmagnetismus der Leitungselektronen nicht zu Δg und b beiträgt. Die Austauschintegrale J(q) der beiden reinen Systeme wurden angegebe. $J(O)<O$ und die starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität weisen auf ein schmales d-Band an der Fermikante dieser Metalle hin. Die Temperatur- und Feldabhängigkeit des g-Faktors sowie das Linienprofil in der supraleitenden Phase werden mit Modellvorstellungen über die innere Feldverteilung und die Suszeptibilität eines Typ II Supraleiters diskutiert.

Die Absenkung der Supraleitungssprungtemperatur durch Dotieren mit Gd wird im Rahmen der Abrikosov-Gorkov Theorie mit dem Anstieg der Linienbreitebin der Normalleitung verglichen.

I Einleitung

Löst man paramagnetische Ionen in einem metallischen Wirt, so liefert die Wechselwirkung (Ww) zwischen den Leitungselektronen (L.E.) des Wirtsgitters und den magnetischen Verunreinigungen (M.I.) Informationen über die magnetischen Eigenschaften dieser Legierung.

Eine Möglichkeit, diese Ww. zu untersuchen, bietet die Elektronen-Spin-Resonanz (ESR). Die Resonanzverschiebung im Vergleich zur Resonanz in ionischer Umgebung ist ein Maß für die Austauschwechselwirkung zwischen den L.E. und den lokalisierten magnetischen Momenten. Die Temperaturabhängigkeit der ESR-Linienbreite (Linienbreite DH = a+bT) gibt Aufschluß über die dynamische Wechselwirkung.

Eine umfassende Betrachtung zur Entwicklung und der vielfältigen Anwendungsmöglichkeit der ESR an Metallen, wie sie sich heute darstellt, findet sich in einem Übersichtsartikel von R. Orbach, M. Peter und D. Shaltiel in den "Proceedings of the Conference of Haute-Nendaz" (Orb 73). Der folgende kurze Überblick beschränkt sich deshalb nur auf einige wenige Aspekte, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung waren.

In Metallen führt die Austauschwechselwirkung zwischen einem lokalisierten magnetischen Moment mit dem Spin $\vec{S}$ und den L.E. der Wirtsmetalls mit der Spindichte $\vec{s}(\vec{r})$ zu einer Verschiebung des Resonanzfeldes im Vergleich zur Resonanz in ionischer Umgebung (Yos 57). Der Kopplungsparameter dieser Ww ist das Austauschintegral J(q). Diese durch die Polarisation der Leitungselektronen verursachte Resonanzverschiebung läßt sich mit einer Verschiebung des g-Faktors beschreiben. Der Bezugspunkt ist hierbei der g-Wert des freien Ions. Die g-Verschiebung ist gegeben durch:

$$\Delta g = J(0) \frac{\chi^{spin}}{2\mu_B^2 L} = J(0)\ N(E_F) \qquad (1)$$

χ^{spin} - Spinsuszeptibilität des Wirtsmetalls

$N(E_F)$ - Zustandsdichte der Leitungselektronen an der Fermikante

L - Anzahl der Atome / Mol

Die Spin-Flip-Streuung der L.E. an den M.I. führt zur Relaxation der Magnetisierung über die L.E. an das Metallgitter. Befinden sich L.E. und Gitter im thermischen Gleichgewicht, so erhält man nach Korringa (Kor 50) eine temperaturabhängige Relaxationsrate δ_{ie}.

$$\delta_{ie} = \frac{\pi}{\hbar} N^2(E_F) \quad \langle J^2(q) \rangle\ kT \qquad (2)$$

δ_{ie} läßt sich aus dem Anstieg b der ESR Linienbreite mit der Temperatur bestimmen.

$$b = \frac{\hbar}{g\mu_B} \delta_{ie} \quad 1/T \qquad (3)$$

Aus ESR-Messungen an Isolatorkristallen ist bekannt, daß die Resonanzlinie eines lokalisierten Moments mit dem Spin S in Gegenwart eines Kristallfeldes in die 2S+1 Feinstrukturkomponenten aufspaltet. Bei Metallen hat die Größe der Korringarate δ_{ie} einen wesentlichen Einfluß darauf, ob diese Feinstrukturlinien aufgelöst werden oder aber im Resonanzschwerpunkt zusammenfallen. Ist der Abstand zweier benachbarter Feinstrukturlinien klein gegen die Korringarate δ_{ie}, so zeigen (Ple 72) und (Bns 73), daß durch Austauschwechselwirkung zwischen den einzelnen Feinstruktrukomponenten deren Aufspaltung verschmälert oder sogar völlig unterdrückt werden kann.

Der Resonanzschwerpunkt wird hiervon nicht beeinflußt. Man findet dann eine einzelne Lorentzlinie. Diese Austauschverschmälerung ist der Grund dafür, daß in Metallen Lorentzförmige ESR-Linien nachgewiesen werden konnten, obwohl die Feinstruktur nicht aufgelöst war.
Eine große Anzahl von Messungen (Orb 73) hat gezeigt, daß dies für Gd mit einem $^8S_{7/2}$-Grundzustand in einem kubischen Wirtsmetall in sehr vielen Fällen zutrifft.

Bei der Diskussion der ESR-Ergebnisse müssen folgende Punkte mit berücksichtigt werden:

a) Ist die Relaxationsrate der L.E. zum Gitter klein, so führt die Kopplung der L.E. an die M.I. zum "bottleneck Effekt".

b) Das Austauschintegral J(q) ist von der Wellenvektordifferenz $|\vec{q}| = |\vec{k}-\vec{k}'|$ abhängig. Es ist also keine universelle Kon-

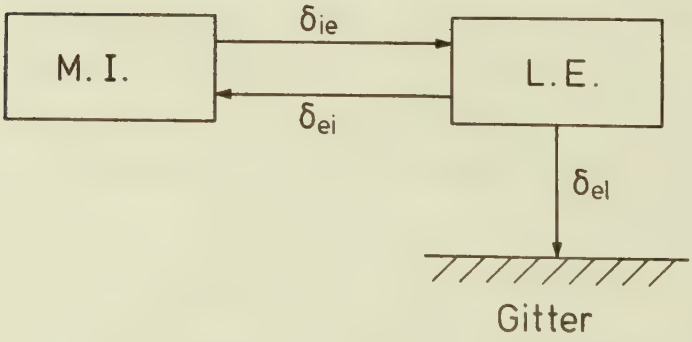
stante mit lokalem Charakter.

c) Elektron-Elektron-Ww. führt zu einer Verstärkung der Spinsuszeptibilität der Leitungselektronen und damit auch zu einer Vergrößerung der g-Verschiebung (1) und der Korringa-Relaxationsrate δ_{ie} (2).

d) "interband mixing", d.h. Ww. zwischen den L.E. und den Elektronenorbitalen der M.I., liefert im Gegensatz zur Austauschwechselwirkung ein Austauschintegral $J_{im}(q)<0$.

Zu a)

Die Ww. zwischen den lokalisierten Momenten und den L.E. sowie deren Ww. mit dem Kristallgitter wird überlicherweise mit folgendem Flußdiagramm dargestellt.



Ist die Relaxationsrate δ_{el} von den L.E. zum Gitter klein, so wird ein Teil der Energie der L.E. an die M.I. zurückgeführt. Diese Rückrelaxationsrate δ_{ei} wurde von Overhauser (Ovh 53) angegeben.

$$\delta_{ei} = \frac{2\pi}{3\hbar} c\, N(E_F) \langle J^2(q) \rangle \quad S(S+1) \tag{4}$$

c - Konzentration der M.I.

S - Spin der M.I.

Hasegawa (Has 59) behandelt dieses gekoppelte System mit zwei Bloch'schen Gleichungen für die makroskopische Magnetisierung der M.I. und L.E.. Mit $x = \delta_{el}/\delta_{ei}$ ergibt sich als Lösung:

$$\Delta g = \frac{x^2}{(1+x)^2} \quad \Delta g_{max} \tag{5}$$

und

$$b = \frac{x}{1+x} \quad b_{max} \tag{6}$$

Δg_{max} bzw. b_{max} sind die maximale g-Verschiebung bzw. Steigung, wie sie sich für isotherme Relaxation aus Gleichung (1) und (2) ergeben.

(5) und (6) gelten, weil im thermischen Gleichgewicht

$$\frac{\delta_{ie}\chi_i}{g_i^2} = \frac{\delta_{ei}\chi_e}{g_e^2} \tag{7}$$

erfüllt ist.

χ_i, g_i - Suszeptibilität und g-Faktor der M.I.

χ_e, g_e - Suszeptibilität und g-Faktor der L.E.

Für (5) und (6) lassen sich zwei Extremfälle unterscheiden:

1) Der isotherme Fall $\delta_{el} >> \delta_{ei}$, d.h. $x >> 1$

Hier werden Δg und der Anstieg der Linienbreite $b = d(DH)/dT$ maximal. (5) und (6) gehen über in (1) und (2). Dieser Fall trifft auf das hier behandelte System $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ zu. (Dies wird in Kapitel V und VI gezeigt)

2) Der bottleneck-Fall $\delta_{el} << \delta_{ei}$, d.h. $x << 1$

Die L.E. sind über δ_{ei} stark mit den Verunreinigungsspins gekoppelt. Δg und b gehen gegen Null, Es existieren zwei Möglichkeiten, diesen "bottleneck" aufzubrechen, um den isothermen Fall zu erreichen.

α) Erniedrigung der M.I.-Konzentration bewirkt eine Abnahme von δ_{ei}, ohne daß sich δ_{el} ändert. Dies bedeutet $x = \frac{\delta_{el}}{\delta_{ei}}$ wächst, und man nähert sich dem Fall 1. Als Beispiel hierfür seien $Gd:LaAl_2$ und $Eu:LaAl_2$ (Koo 72) genannt.

ß) Eine weitere Möglichkeit besteht darin, dem Wirt ein Metall mit hoher Spin-Bahn-Kopplung hinzuzufügen. Durch die Beimischung der Zustände mit Bahnanteil wird über Spin-Bahn-Kopplung die Relaxationsrate δ_{el} der L.E. zum Gitter erhöht. Bei dem System $Gd:YAl_2$ ließ sich durch Dotieren mit einigen Prozent Th der "bottleneck" aufbrechen (Eng 71);(Sch 72).

Zu b) und c)

Die Gleichungen (1) und (3) lassen sich über das Korringaprodukt

$$b/\Delta g^2 = \frac{k_B T}{2\mu_B} \qquad (8)$$

verknüpfen. Experimentell nachgewiesene Abweichungen von der Korringarelation (8) werden durch die Wellenvektorabhängigkeit des Austauschintegrals und durch interelektronische Wechselwirkung verursacht.
Entwickelt man nach Watson et al. (Wat 69) das Austauschintegral in Partialwellen, so ergibt sich:

$$J(\vec{k},\vec{k}') = J(\vec{q}) = \sum_L (2L+1) P_L(\cos\theta)\, J^L(|\vec{k}|,|\vec{k}'|) \qquad (9)$$

Hierbei ist θ der Winkel zwischen $\vec{k}$ und $\vec{k}'$. $J^L(|\vec{k}|,|\vec{k}'|)$ hängt nur von der Größe von $\vec{k}$ und $\vec{k}'$ ab.

P_L - Legendre Polynom

Der Index steht für die L-te Partialwelle.

(Yos 57) zeigt, daß bei der g-Verschiebung J(q=0) gemessen wird. Gleichung (1) läßt sich jetzt schreiben als

$$\Delta g = N(E_F) J(0) = N(E_F)\,(J_0 + 3J_1 + 5J_2 + 7J_3 + \ldots) \qquad (10)$$

Der Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur ist der Wahrscheinlichkeit des Übergangs von einem Zeeman-Niveau $S_z = M$ zu einem anderen M+1 (M-1) proportional. Hierbei wird ein L.E. aus dem Zustand $\vec{k}_\uparrow(\vec{k}_\downarrow)$ in den Zustand $\vec{k}'_\downarrow(\vec{k}'_\uparrow)$ gestreut.

Diese Übergangsrate wird durch Summation über alle besetzten $\vec{k}$ und unbesetzten $\vec{k}'$ bestimmt. Es wird also über alle Wellenvektordifferenzen von O bis $2k_F$ auf der Fermioberfläche summiert. Das Quadrat des Austauschintegrals in (2) ist gegeben durch:

$$\langle J^{L^2}(q)\rangle = J_o^2 + 3J_1^2 + 5J_2^2 + 7J_3^2 + \ldots \qquad (11)$$

Außer durch die q-Abhängigkeit des Austauschintegrals werden Δg und b auch noch durch die Verstärkung der Spinsuszeptibilität über Elektron-Elektron-Ww. beeinflußt. Die L.E. lassen sich bei starker Kopplung nicht mehr mit dem Modell für das freie Elektronengas beschreiben. Die Suszeptibilität für ein wechselwirkendes Elektronengas kann nach (Mor 63) in der Form

$$\chi^{spin}(q,\omega) = \frac{\chi_o^{spin}(q,\omega)}{1-V(q)\chi_o^{spin}(q,\omega)} \qquad (12)$$

angegeben werden. $\chi_o^{spin}(q,\omega)$ ist die nichtverstärkte Spinsuszeptibilität und V(q) das Elektron-Wechselwirkungspotential. Dies führt zu einer Verstärkung der g-Verschiebung (1)

$$\Delta g = J(O)\,\frac{\chi^{spin}}{2\mu_B{}^2 L} = J(O)\,N(E_F)\,\frac{1}{1-\alpha} \qquad (13)$$

wobei $(1-\alpha)^{-1} = (1-V(0)N(E_F))^{-1}$ der Stoner Faktor (Shw 71) und α die Elektron-Elektron Kopplungskonstante ist.

Für die verstärkte Korringarelaxation muß wie schon bei J(q) über alle $|\vec{q}| = |\vec{k}-\vec{k}'|$ summiert werden, die bei der Streuung der L.E. auftreten. Definiert man K(α) als den Korringaverstärkungsfaktor, so erhält man:

$$K(\alpha) = \frac{(1-\alpha)^2}{k_F^2} \int_0^{2k_F} \frac{1}{(1-V(q)F(q))^2}\, q\, dq \qquad (14)$$

F(q) - Lindhard Funktion bei Annahme einer sphärischen Fermi-Oberfläche (SHw 71)

Hiermit ergibt sich jetzt für den "Korringaanstieg" der Linienbreite mit der Temperatur

$$b = \frac{k_B \pi}{2\mu_B} \langle J^2(q) \rangle N^2(E_F) \frac{K(\alpha)}{(1-\alpha)^2} \qquad (15)$$

Für verschiedene q-Werte errechnete K(α) sind bei (Shw 71) zusammengestellt.

Zu d)

Das Austauschintegral J (O) in (10) beschreibt die Kopplung zwischen den Spins der M.I. und hierzu parallele Spins der L.E.. In diesem Fall ist J(O)>O (Wat 67). Es existiert noch ein weiterer Wechselwirkungsmechanismus, der wie das Beispiel Gd:Pd (Dev 72) und diese Arbeit zeigen, einen negativen Kopplungsparameter liefert. Dies ist "interband-mixing" zwischen den L.E. und den Elektronenorbitalen der M.I.

Geht man von einem parabolischen Leitungsband, das für beide Spinrichtungen bis zur Fermikante besetzt sei, und einem Gd $4f^7$ lokalisierten Moment aus, so existieren nicht verschwindende Matrixelemente zwischen den Leitungselektronen mit Spin ↑ bzw. ↓ und den besetzten bzw. unbesetzten virtuellen Orbitalen des $4f^7$-Moments. Die Kombination der Mischung von Leitungselektronen mit Spin ↑ in besetzte $4f^7$↑ Zustände mit der Mischung von unbesetzten $4f^7$↓ Orbitalen in ↓ L.E. Zustände erniedrigt die Energie der ↓ L.E. in Bezug auf die ↑ L.E.. Dieses "interband mixing" liefert einen Kopplungsparameter $J^L_{im}(q)<0$. Es muß also zwischen dem atomaren Austauschintegral $J^L_{atm}(q)>0$ und $J^L_{im}(q)<0$ unterschieden werden.

Wegen starker Konvergenz kann die Reihenentwicklung für $J^L_{atm}(q)$ meist nach L = 3 abgebrochen werden. $J^L_{im}(q)$ enthält nur Terme mit ungeraden L und kann bei L=1 (1-Bahnmoment der beteiligten Elektronen) abgebrochen werden.(Wat 67)

Für d- und f-Elektronen ergibt sich also ein negativer Beitrag $J^L_{im}(q)$, während $J^L_{im}(q)$ für s-Elektronen im allgemeinen verschwindet.

Unter Berücksichtigung von $J_{im}(q)$ ergibt sich für die g-Verschiebung Δg:

$$\Delta g = \left[N^s(E_F)\ J_{atm}(0) + N^d(E_F)\ J_{im}(0) \right] / 1-\alpha \qquad (16)$$

Für s- und d-Elektronen unterschiedlich starke Elektron-Elektron Ww. wurde hierbei vernachlässigt.

$N^s(E_F)$ bzw. $N^d(E_F)$ in (16) ist die Zustandsdichte der s- bzw. d-Elektronen. Das Vorzeichen von Δg hängt also davon ab, welcher Anteil dominiert.

II Ziel dieser Arbeit und Auswahl der untersuchten Systeme

Ein Ziel war es, ESR-Messungen in der supraleitenden Phase eines Metalls durchzuführen, wie dies Clogston et al. (Clg 64), (Oku 68) mit NMR bereits gelungen war.

Bringt man einen Typ II Supraleiter in ein äußeres Magnetfeld, das kleiner als das kritische Feld H_{c2} ist, so stellt sich im supraleitenden Zustand eine Verteilung des inneren Feldes ein (Gin 69). Wie diese Arbeit zeigt, führt dies zu einer inhomogenen Verbreiterung der ESR-Linien und einer Änderung des g-Faktors im Vergleich zur Normalleitung. Als zweiter Effekt kommt hinzu, daß durch die Paarbildung der L.E. in der Supraleitung die Zustandsdichte des Wirtsmetalls reduziert wird (And 59). Diese sollte sich bei der ESR durch eine Abnahme von Δg und b äußeren.

Ziel der Experimente in der Supraleitung war es, aus dem Linienprofil sowie aus der Temperatur- und Feldabhängigkeit der Resonanzstelle Informationen über die innere Feldverteilung und die Abnahme der Zustandsdichte zu erhalten.

Vor einer Diskussion dieser Probleme ist die Kenntnis der ESR-Eigenschaften in der Normalleitung erforderlich. Weiterhin benötigt man hierzu Aussagen über die Zustandsdichte des Wirtsmetalls und die Magnetfeldabhängigkeit der Supraleitungssprungtemperatur T_c.

Als Wirtsmetall scheidet ein Supraleiter I. Art wegen des Meißner-Ochsenfeld Effekts aus. Elementare Typ II Supraleiter (La,V) sind nicht gut geeignet, denn hier sind T_c und H_{c2} so niedrig, daß ESR-Messungen im supraleitenden Zustand mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden sind. Einige intermetallische Verbindungen vom Typ AB_2 ($CeRu_2$; $LaRu_2$) oder A_3B (V_3Si; V_3Ga) haben ausreichend hohes T_c und H_{c2}. Da die Metallurgie und die physikalischen Eigenschaften von $CeRu_2$ und $LaRu_2$ besser bekannt sind als die der A_3B Verbindungen, wurden diese beiden intermetallischen Laves Phasen ausgewählt.

Als magnetische Gastionen sind 3d-Elemente (Mn,Fe) nicht geeignet, da sie auf den kubischen A-Plätzen nicht löslich sind (Wil 70) und starke Austauschwechselwirkung zu breiten ESR-Linien führt (Orb 73). Bei den Seltenen Erden ist es am günstigsten, ein S-Zustandsion auszuwählen, denn hier sind statische und dynamische W.w. mit dem Gitter am geringsten, und die 2S+1-fache Energieentartung ist im kubischen Kristallfeld klein (ABl 70). Gd ist am besten geeignet, da erfahrungsgemäß die Linienbreiten von Gd in den AB_2-Phasen kleiner ist als die von Eu (Koo 73). Hinzu kommt, daß sich Ce und La gut durch Gd substituieren lassen (Wil 70), während für Eu nicht bekannt ist, ob es 2- oder 3-wertig in das Gitter eingebaut wird.

Erste Resultate aus ESR-Messungen zeigten in der normalleitenden Phase starke Unterschiede beider Systeme in der g-Verschiebung und dem Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur. In der Supraleitung war die Temperaturabhängigkeit der g-Verschiebung für Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaRu_2$ gegenläufig.
Um diese Diskrepanzen erklären zu können, war es notwendig, die physikalischen Eigenschaften der beiden Wirtsmetalle besser kennenzulernen.
Ein Schwerpunkt der weiteren Arbeit wurde deshalb auf Messungen im normalleitenden Zustand am lückenlos mischbaren System Gd:$La_xCe_{1-x}Ru_2$ gelegt. Die Daten aus den mikroskopischen ESR-Messungen sollen mit Ergebnissen über die makroskopische Suszeptibilität des Systems verglichen werden. Dies geschieht mit den oben erwähnten Theorien zur ESR an Metallen und Modellvorstellungen über die Suszeptibilität von Typ II Supraleitern, wie sie schon im Zusammenhang mit NMR-Messungen (VOs 63), (Clg 64) angewandt wurden. Messungen der Supraleitungssprungpunktsabsenkung des Wirtssystems durch magnetische Verunreinigungen sowie Sprungpunktsmessungen am reinen Wirt werden mit in die Diskussion einbezogen.

III Bekannte Untersuchungsergebnisse

B.T. Matthias et al. (Mat 58) waren die ersten, die über Messungen an dem System Gd:$CeRu_2$ berichteten. Sie untersuchten die mögliche Koexistenz von Supraleitung und Ferromagnetismus (Rot 73).

1964 wurden von Shaltiel et al. (Sha 64) ESR-Experimente an Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaRu_2$ durchgeführt. Mit Gd:$CeRu_2$ wird gezeigt, daß es möglich ist, ESR-Linien in der supraleitenden Phase nachzuweisen. Die Ergebnisse unterschieden sich nicht von den in der Normalleitung gemessenen. Wegen der sehr hohen Gd-Konzentration (>0.5%) ist bei diesen Angaben eine Verfälschung durch magnetische Ordnungseffekte nicht auszuschließen. In einer folgenden Arbeit fand Shaltiel (Sha 67), daß auch für $LaRu_2$ ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperaturabhängigkeit von Spinsuszeptibilität und ^{139}La-Knightshift besteht, wie er schon für eine Reihe von anderen Systemen gefunden wurde (Clg 64). Messungen an $La_xTh_{1-x}Ru_2$ zeigen, daß sowohl die ^{139}La Knightshift als auch die g-shift von 1%Gd, das auf La Plätze dotiert wurde, bei x = 0.5 ein Minimum durchlaufen, und daß beide Größen linear verknüpft sind. Da die g-Verschiebung wie auch die Knightshift K durch Wechselwirkungen mit den Leitungselektronen verursacht wird, lassen sich die Ergebnisse über die Änderung der Leitungselektronensuszeptibilität mit der Th-Konzentration interpretieren. Die Variation von Δg und K erlauben es, eine Abschätzung der verschiedenen Beiträge zur Suszeptibilität anzugeben.

Tabelle I enthält eine Zusammenfassung von physikalischen Eigenschaften der Systeme $CeRu_2$, $LaRu_2$ und $La_xCe_{1-x}Ru_2$.
Tabelle II faßt einige Daten zu $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ zusammen. Es fällt auf, daß bei einigen Größen die Angaben verschiedener Autoren stark streuen. Dies wird unterschiedlichen Herstellungsverfahren für die Proben zugeschrieben. Im Anhang 2 wird hierauf ausführlich eingegangen.

System	Gitterkonstante a Å	Leitungselektronen / Atom	spez. Wärme γ mJ/Mol K²	Debye-Temperatur Θ K	Suszeptibilität χ (300K) + 10^{-4} emu/Mol	Sprungtemperatur T_c K	krit. Feld H_{c2} (T=0) kG
$CeRu_2$	7,5386 bei 300K (Jos 72) 7,5354 bei 293K 7,5231 bei 6K (Law 74a)	6.67 (Jos 72)	40.8±1.1 (Jos 72)	147±2.6 (Jos 72)	6.6 (Hil 71a) 7.2 (Don 69)	4.9 (Don 69) 6.18 (Jos 72) 6.2±0.3 (HiL 70)	74±3 (Hil 71b)
$LaRu_2$	7,7187 bei 300K (Jos 72) bei 6K tetragonal (Law 74a) 7.7031 bei 293 K	6.33 (Jos 72)	41.55±0.09 (Jos 72) 51±2 (Hoe 74)	158.4±0.3 (Jos 72) 146±2 (Hoe 74)	6.1 (Hil 72) 4.2 (Don 69)	3.08 (Jos 72) 4.1±0.3 (Hil 70) 3.9 (Ret 73)	27±2 (Ret 73)
$La_xCe_{1-x}Ru_2$					4.8 für x=0.5 (Don 69)	(Hil 70)	

+ Alle Werte wurden nachträglich um den Diamagnetismus der Ionenrümpfe korrigiert $\chi^{dia}_{LaRu_2} \approx \chi^{dia}_{CeRu_2} \approx -0.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol (Fei 69)

Tabelle I: Experimentelle Daten zu $CeRu_2$, $LaRu_2$ und $La_xCe_{1-x}Ru_2$

System	Sprungpunktsabsenkung $(dT_c/dc)_{exp\ c\to 0}$ K/Mol%	Δg [+] in der Normalleitung
$Gd:CeRu_2$	0 (Wil 70)	-0.03±0.005 (Sha 64) -0.05 (Sun 71)
$Gd:LaRu_2$	0.45 (Hil 72) 0.5 (Dav 73a)	-0.15±0.005 (Sha 67)

[+] Δg ist bezogen auf den g-Faktor des freien Gd-Ions g = 1,991

TabelleII: Experimentelle Daten zu $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$

IV Suszeptibilität und Zustandsdichte von $La_xCe_{1-x}Ru_2$

IV_1 Suszeptibilität

Die Messungen wurden mit ca. 100mg schweren Probenkügelchen in einem Vibrationsmagnetometer von PAR durchgeführt.

In den Abb. 1-3 ist die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität für das Mischsystem $La_xCe_{1-x}Ru_2$ dargestellt. Die Korrektur der Meßwerte um den Diamagnetismus der Ionenrümpfe $\chi^{dia} \approx -0.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol (Fei 69) ist hierbei bereits berücksichtigt. Die gestrichelten Linien in Abb. 1 geben den Meßwert an. Hierin ist noch ein Curie-Anteil enthalten, der von magnetischen Restverunreinigungen in den Proben herrührt. Unter Zuhilfenahme von temperaturabhängigen Knightshift Messungen an unseren Proben (Bab 74a) läßt sich dieser Beitrag abschätzen, wenn man von folgenden Modellvorstellungen ausgeht.

Clogston (Clg 67), (Clg 64) hat für eine Reihe von Übergangsmetallen und intermetallischen Verbindungen gezeigt, daß zwischen der Temperaturabhängigkeit von Knighshift K und Suszeptibilität χ ein linearer Zusammenhang besteht. Trägt man K(T) als Funktion von χ(T) auf, so zeigt der lineare Funktionsverlauf, daß außer χ(T) kein weiterer, temperaturabhängiger Anteil in K(T) enthalten ist. Parameter bei diesem "Clogston-plot" ist die Temperatur.

Shaltiel (Sha 67) hat nachgewiesen,daß dies auch für die ^{139}La Knightshift von $LaRu_2$ gilt. Der "Clogston-plot" für Messungen an unseren $LaRu_2$ und $La_{0.9}Ce_{0.1}Ru_2$ Proben (Abb.4) weist bei

hohen K- und χ-Werten (d.h. tiefen Temperaturen) Abweichungen von der Linearität auf, die wir einem Curie-Anteil der Suszeptibilität zuschreiben.

Nimmt man an, daß dieser Beitrag durch magnetische Fe-Verunreinigungen in den Proben verursacht wird, so entspricht diese Abweichung einer Fe-Konzentration von ca. 200 ppm. Bestätigt wird dieses Ergebnis durch eine spektralanalytische Untersuchung (Wil 73), wonach 160 ± 80 ppm Fe in dem von uns verwendeten Ru enthalten sind. Da die magnetischen Verunreinigungen von La und Ce im Vergleich hierzu vernachlässigbar sind (siehe Anhang 2), läßt sich rechtfertigen, daß die χ-Werte für die gesamte Mischreihe um diesen Wert korrigiert wurden. Bei den Kurven in Abb. 1-3 ist dieser Beitrag bereits abgezogen.

Wie aus Abb.1 hervorgeht, zeigt die Suszeptibilität von $LaRu_2$ bei ca. 30K eine Anomalie, die auch bei den Knightshift Messungen (Bab 74a) nachgewiesen werden konnte. Temperaturabhängige Röntgenstrukturanalysen von (Law 74a) an unseren Proben ergaben, daß das fcc-Gitter von $LaRu_2$ unterhalb 30K eine tetragonale Störung erfährt. Durch die Gittertransformation wird das Kristallvolumen nicht geändert. Das anormale Verhalten von $\chi(T)$ und $K(T)$ bei 30K kann durch eine hierbei eintretende Änderung der Bandstruktur oder Verschiebung der Fermikante verursacht werden. Für La-Konzentrationen $x \leq 0.9$ bleibt das fcc-Gitter auch bei tiefen Temperaturen ungestört (Law 74a).

Die gemessene Suszeptibilität setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Mit einem "rigid-band" Modell für ein d-Band Metall läßt sich $\chi(T)$ als Summe aus vier Termen angeben (Gla 69).

$$\chi(T) = \chi_s^{spin} + \chi_d^{spin}(T) + \chi^{dia} + \chi^{orb} \qquad (17)$$

χ_s^{spin} und χ_d^{spin} sind die Pauli-Spinsuszeptibilitäten für die s- und d-Bänder. Die Temperaturabhängigkeit von $\chi_d^{spin}(T)$ wird durch eine Variation der d-Band Zustandsdichte mit der Temperatur verursacht. χ^{dia} steht für den Diamagnetismus der Ionenrümpfe (die Kurven in Abb. 1-3 sind bereits um diesen Beitrag korrigiert). χ^{orb} ist ein feldinduzierter Bahnmagnetismus. Van Vleck hat mit Störungsrechnung gezeigt, daß der Paramagnetismus unabgeschlossener Elektronenschalen einen in erster Näherung temperaturunabhängigen Anteil enthält, der von der Beimischung anderer Drehimpulszustände zu den ungestörten Zuständen herrührt (siehe auch Kit 68). Für eine Reihe von Übergangsmetallen und ihre Legierungen haben Clogston (Clg 64) sowie Shimizu und Mitarbeiter (Shi 63) die verschiedenen Anteile zu $\chi(T)$ in (17) mit Hilfe des "Clogston-plot" abgeschätzt. Sie zeigen, daß der Van Vleck'sche Bahnmagnetismus χ^{orb} beträchtlich zur Gesamtsuszeptibilität beitragen kann. Mit der gleichen Methode ermittelt (Sha 67) aus temperaturabhängigen Knightshift- und Suszeptibilitätsmessungen an $LaRu_2$ folgende Beiträge:

$$\chi_s^{spin} \leq 0.07 \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol}$$

$$\chi_{La}^{orb} \leq 0.7 \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol}$$

$$1.8 \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol} \leq \chi_{Ru}^{orb} \leq 2.4 \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol}$$

Knightshift Experimente an unseren $LaRu_2$ Proben (Bab 74a) ergaben in guter Übereinstimmung hierzu:

$$\chi_{LaRu_2}^{orb} \approx 2.5 \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol}$$

Mit den obigen Angaben ist aus den Abb. 1-3 zu ersehen, daß die d-Elektronen über den temperaturabhängigen Term $\chi_d^{spin}(T)$ den größten Anteil zu χ und damit auch zur Zustandsdichte $N(E_F)$ liefern. Vorläufige Resultate von Bandstrukturrechnungen (Swi 74) für $LaRu_2$ bestätigen dies. Danach ist die Zustandsdichte an der Fermikante der s- und p-Elektronen von La und Ru sehr klein gegen die Zustandsdichte der d-Elektronen des Ru. Die starke Temperaturabhängigkeit von γ bei $LaRu_2$ ist auf ein schmales d-Band an der Fermikante zurückzuführen. Die Änderung der Suszeptibilität von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ als Funktion der La-Konzentration, wie sie für drei verschiedene Temperaturen in Abb. 5 dargestellt ist, kann durch eine Änderung der Bandstruktur und/oder eine Verschiebung der Fermi-Energie verursacht werden.

Um die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität zu beschreiben, geht man von der Fermistatistik für das Elektronengas aus (siehe z.B. VV1 66)).

$$\chi^{spin}(T) = 2\mu_B^2 \frac{N(E_F)}{1-\alpha} L \left(1+\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[\frac{N''}{N} - \left(\frac{N'}{N}\right)^2\right] + \ldots\right) \quad (18)$$

α - Elektron-Elektron Kopplungskonstante

L - Anzahl der Atome/Mol

N' und N'' - 1. und 2. Ableitung von N(E) an der Fermienergie E_F.

Für T=0 ergibt sich hieraus der bekannte Ausdruck für den Pauli Paramagnetismus der Leitungselektronen. Aus (18) folgt, daß $\chi^{spin}(T)$ bei T=0 mit horizontaler Tangente beginnt.

Für eine qualitative Diskussion der Meßergebnisse mit Gleichung (18) nehmen wir näherungsweise an, daß die Fermikante ein Lorentzförmiges d-Band schneidet.

Eine Abnahme von χ mit der Temperatur ($d\chi/dT<0$), wie sie für $LaRu_2$ und $CeRu_2$ beobachtet wurde, kann nur dann auftreten, wenn $\frac{N''}{N} - \left(\frac{N'}{N}\right)^2 < 0$. Dies ist zum Beispiel an den beiden Wendepunkten der Lorentzfunktion der Fall. Hier ist N''=0 und $(N')^2$ maximal. Verschiebt sich die Fermikante von hier aus in Richtung der äußeren Flanken des d-Bandes, so wird $(N')^2$ kleiner und N''>0. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität nimmt ab. Bei den Meßergebnissen zeigt sich dieses Verhalten am deutlichsten für $La_{0.9}Ce_{0.1}Ru_2$ im Vergleich zu $LaRu_2$ (Abb. 1).

Wird die Fermikante noch weiter nach außen verschoben, so läßt sich erreichen, daß $(N')^2$ sehr klein und $N''>0$ und damit der Ausdruck $\frac{N''}{N} - (\frac{N'}{N})^2>0$ wird. In diesem Fall nimmt die Suszeptibilität mit T zu. Experimentell konnte dieses Verhalten im Mischbereich $0.25\leq x\leq 0.8$ nachgewiesen werden.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität des Systems $La_xCe_{1-x}Ru_2$ mit der Verschiebung der Fermikante in Bezug auf ein schmales d-Band interpretiert werden kann.
Shimizu (Shi 63) (Shi 66) hat gezeigt, daß sich die magnetischen Eigenschaften vieler Metalle und ihrer Legierungen mit diesem Modell beschreiben lassen.

IV_2 Zustandsdichte an der Fermikante $N(E_F)$

Wie in IV_1 gezeigt wurde, enthalten die Suszeptibilitätsdaten in Abb.5 noch den Beitrag des Van Vleck'schen Bahnmagnetismus χ^{orb}. Bevor $N(E_F)$ aus der Suszeptibilität des Systems $La_xCe_{1-x}Ru_2$ berechnet werden kann, muß dieser Anteil abgezogen werden, denn in die Zustandsdichte geht nur die Spinsuszeptibilität ein.

Aus Knightshift Messungen an $LaRu_2$ konnten wir $\chi^{orb}_{LaRu_2} \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol ermitteln. Unabhängig hierzu ergab die Diskussion der ESR-Ergebnisse einen für die gesamte Mischreihe $La_xCe_{1-x}Ru_2$ konstenten Beitrag $\chi^{orb}_{La_xCe_{1-x}Ru_2} \approx 1.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol (im Kapitel IV_1 wird dies ausführlich behandelt).

Die Übereinstimmung dieser beiden Werte ist zufriedenstellend, wenn man berücksichtigt, daß χ^{orb} in beiden Fällen nur durch Näherungsverfahren bestimmt werden konnte.

Wegen der teilweise starken Temperaturabhängigkeit von χ ist es wichtig zur Interpretation der bei tiefen Temperaturen gemessenen ESR-Ergebnisse auch von der Tieftemperatursuszeptibilität auszugehen. Grundlage für die Berechnung von $N(E_F)$ als Funktion der La-Konzentration x war deshalb die in Abb.5 dargestellte Suszeptibilität des Mischsystems zwischen 10K und 25K. Nach Abzug des Bahnmagnetismus $\chi^{orb} \approx 1.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol erhält man die durch Elektron-Elektron Wechselwirkung verstärkte Spinsuszeptibilität des Systems $La_xCe_{1-x}Ru_2$.

Da sich die Elektron-Elektron Kopplungskonstante α nicht direkt messen oder berechnen läßt, wird α aus einem Vergleich der spezifischen, elektronischen Wärme γ mit der Suszeptibilität abgeschätzt.

Dies ist nur für die beiden reinen Systeme $CeRu_2$ und $LaRu_2$ möglich, da nur hier Angaben über γ vorliegen (siehe Tabelle I). Die Zustandsdichte $N(E_F)$ läßt sich mit

$$N(E_F) = \frac{3\gamma}{2\pi^2 k_B^2 (1+\lambda)} \qquad (19)$$

errechnen (McM 68). Der Term $(1+\lambda)^{-1}$ berücksichtigt hierbei die Verstärkung der spezifischen Wärme durch Elektron-Phonon Wechselwirkung, d.h. $(1+\lambda)^{-1}$ beschreibt die Abweichung vom Modell für das freie Elektronengas. Ist die Beweglichkeit der L.E. durch starke Kopplung an die Gitterphononen eingeschränkt (wie z.B. für L.E. mit d-Charakter), so führt dies zu einer Vergrößerung ihrer effektiven Masse m^x/m und damit zu einer Verstärkung der spezifischen Wärme (Gla 69). Sind die Supraleitungssprungtemperatur T_c und die Debye-Temperatur Θ (ist ein Maß für die höchste vorkommende Phononenfrequenz) bekannt, so läßt sich mit der McMillan Theorie (McM 68) die Elektron-Phonon Kopplungskonstante für stark gekoppelte Supraleiter berechnen.

$$\lambda = \frac{1.04 + \mu^x \ln(\Theta/1.45\ T_c)}{(1-0.62\mu^x)\ln(\Theta/1.45\ T_c - 1.04} \qquad (20)$$

μ^x ist das Coulomb Pseudopotential der Ionenrümpfe wie es von (Mrl 62) eingeführt wurde.
Für Übergangsmetalle und ihre Legierungen ist $\mu^x \approx 0.13$ (McM 68). Dieser Wert wurde auch für $CeRu_2$ und $LaRu_2$ angenommen.
Die Ergebnisse sind in Tabelle III zusammengefaßt.

System	γ mJ/MolK^2	T_c K	Θ K	λ	$N(E_F)$ eV^{-1} Spin^{-1}
$CeRu_2$	41	6.2	147	0.9	1.5
$LaRu_2$	51 +	4.45	146 +	0.8	2.0

+ Diese Daten von (Hoe 74) wurden mit unseren Proben gemessen.

Tabelle III: Elektron-Phonon-Kopplungskonstante λ und die Zustandsdichte $N(E_F)$, wie sie sich aus spezifischen Wärmedaten ergeben. Θ wurde aus der Wärmekapazität bei tiefen Temperaturen nach Abzug des elektronischen Beitrages $\gamma \cdot T$ errechnet.

Mit $N(E_F)$ aus Tabelle III und der Formel für die Paulispinsuszeptibilität

$$\frac{N(E_F)}{1-\alpha} = \frac{\chi^{spin}}{2\mu_B^2 L} \qquad (21)$$

wird die Elektron-Elektron Kopplungskonstante α ermittelt.

Mit den Tieftemperaturwerten für χ ergibt sich sowohl für $CeRu_2$ als auch für $LaRu_2$ $\alpha \approx 0.5$. Nimmt man diesen Wert auch für die Mischreihe $La_xCe_{1-x}Ru_2$ an, so erhält man den in Abb.5 gezeigten Verlauf der Zustandsdichte als Funktion von x.

V ESR-Messungen an $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$

Der überwiegende Teil der Messungen wurde bei X-Band Frequenzen (9 GHz) durchgeführt. Einige Q-Band (36 GHz) Experimente ergaben in der normalleitenden Phase bis auf die Restlinienbreite a die gleichen Ergebnisse, so daß sie nicht ausführlich gemessen wurden (siehe auch Abb. 6 und 7). In der supraleitenden Phase wurde die Frequenzabhängigkeit der g-Verschiebung bei $Gd:CeRu_2$ untersucht.

Kontrollmessungen an kompakten Metallbröckchen zeigten keine Unterschiede gegenüber Pulverproben. Wegen der größeren Probenoberfläche und daher besseren Signalintensität wurden alle hier beschriebenen ESR-Experimente mit Pulverproben durchgeführt.

Die Experimentiertemperatur wurde je nach Erfordernis zwischen 1.2 K und 30 K variiert.

V_1 $Gd:CeRu_2$; $Gd:LaRu_2$ in der Normalleitung

Die in Abb. 6 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH läßt sich in der Normalleitung mit DH = a+bT beschreiben.

Abb. 6 zeigt, daß für $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ der Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur b und die Restlinienbreite a unabhängig von Gd-Konzentrationen zwischen 250 ppm und 2000 ppm sind. Die g-Faktoren dieser Resonanzlinien sind in der normalleitenden Phase temperaturunabhängig, und die g-Verschiebung Δg

(bezogen auf Gd^{3+} in ionischer Umgebung, g = 1.991) ist für alle Gd-Konzentrationen gleich groß (Abb. 7 und 8). Aus diesen Messungen und den Resultaten früherer Experimente (Eng 73) schließen wir, daß bei $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ kein "bottleneck" in der Relaxation von den Leitungselektronen zum Gitter besteht. Die ESR-Ergebnisse lassen sich also mit den Gleichungen (13) und (15) beschreiben. Die negative g-Verschiebung beider Systeme ($Gd:CeRu_2$ $\Delta g = -0.039 \pm 0.003$; $Gd:LaRu_2$ $\Delta g = -0.171 \pm 0.005$) zeigt, daß der "interband mixing" Beitrag zu Δg in Gleichung (16) den positiven Anteil überkompensiert.

Für Proben mit 2000 ppm Gd-Konzentration wurde ab ca. 3K eine Zunahme der Linienbreite mit fallender Temperatur beobachtet, die auf magnetische Ordnungseffekte zurückzuführen ist. Die bei tiefen Temperaturen einsetzende magnetische Ordnung wird durch Rudermann-Kittel-Wechselwirkung erklärt (Nar 67). Dies bewirkt eine indirekte Kopplung der lokalisierten Momente. Die statistische Verteilung der Gd-Ionen in der Probe führt dazu, daß am Ort verschiedener M.I. auch verschiedene Polarisationsfelder herrschen. Diese innere Feldvariation verursacht eine inhomogene Verbreiterung der ESR-Linie. Da die Ordnungstemperatur mit der M.I.-Konzentration abnimmt, wurden die Messungen bei tiefen Temperaturen mit kleinen Gd-Konzentrationen (250 ppm, 500 ppm) durchgeführt. Bei hohen Temperaturen wurden Proben mit 2000 ppm Gd verwandt,um ausreichende Signalintensität zu erhalten.

Die Meßergebnisse sind in Tabelle IV zusammengefaßt. Die Abweichung dieser Ergebnisse zu früher von uns veröffentlichten (Eng 73) liegt daran, daß inzwischen die Probenqualität durch verbesserte Präparationsverfahren gesteigert werden konnte (siehe Anhang 2).

System	b G/K	g-Faktor	a G	
			X-Band	Q-Band
$Gd:CeRu_2$	9.5±2	1.952±0.003	40±5	52±5
$Gd:LaRu_2$	25±3	1.820±0.005	40±8	150±20

Tabelle IV: Steigung b, g-Faktor und Restlinienbreite a in der Normalleitung für $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$

Die Restlinienbreite a wurde durch Extrapolation des in der Normalleitung gemessenen Anstiegs der Linienbreite mit der Temperatur b auf T=0 bestimmt. Es fällt auf, daß a mit der Meßfrequenz zunimmt, und daß dieser Effekt bei $Gd:LaRu_2$ sehr viel größer als bei $Gd:CeRu_2$ ist.

Die Ursache für die Frequenzabhängigkeit der Restlinienbreite sind Gitterfehler und Restverunreinigungen durch Fremdatome in den Proben. Hierdurch hervorgerufene Symmetrieänderungen der Gitterzelle bewirken eine Störung der lokalen Kristallfelder. Außer einer Änderung der Kristallfeldparameter hat dies auch eine Variation der g-Faktoren zur Folge. Wegen der Reso-

nanzbedingung $h\nu = g\mu_B H$ hat eine Variation des g-Faktors im Q-Band eine größere Variationsbreite des Resonanzfeldes H als im X-Band zur Folge, denn $\nu_Q \approx 4\nu_X$. Dies bedeutet die Restlinienbreite a nimmt im Q-Band zu. Die Zunahme sollte aber wegen $\nu_Q \approx 4\nu_X$ einen Faktor 4 im Vergleich zum X- Band nicht überschreiten.

Wie in Kapitel IV behandelt, erfährt das kubische $LaRu_2$ Gitter unterhalb von 30 K eine tetragonale Störung. Obwohl die Abweichung von der normalen fcc-Struktur nur sehr gering ist (Law 74a), wird hierdurch eine so starke Verteilung der g-Faktoren hervorgerufen, daß die Restlinienbreite im Vergleich zum X-Band um ca. einen Faktor 4 ansteigt, während die Zunahme von a bei $Gd:CeRu_2$ nur ca. 30% beträgt.

Ist die Austauschverschmälerung der Feinstruktur- und Hyperfeinstrukturaufspaltung nicht perfekt, d.h. liegen die einzelnen Resonanzlinien nicht vollkommen übereinander, so wird hierdurch eine weitere inhomogene Verbreiterung der ESR-Linien verursacht. Diese Beiträge zur Restlinienbreite werden im weiteren mit a^{fein} und a^{hyp} bezeichnet.

Hinzu kommt noch die homogene Restlinienbreite a^{hom}, die durch Spin-Bahn-Wechselwirkung der lokalisierten Momente mit dem Bahnmoment der Wirtsionen und (wie bei Isolatoren) durch Phononen induzierte Relaxationen der M.I. an das Kristallgitter hervorgerufen wird.

Trägt man die Restlinienbreite a (Tabelle IV) als Funktion der Mikrowellenfrequenz ν auf (Abb.9), so liefert die Extrapolation auf $\nu=0$ den feldunabhängigen Anteil $a^{fein} + a^{hyp} + a^{hom}$.

a^{hyp} ist für Gd vernachlässigbar, da für die Gd Isotope mit Kernspin die Hyperfeinkopplungskonstante A ≈ 4-5G (AB1 70). Ein Vergleich der beiden Achsenabschnitte (a^{hom} + a^{fein}) in Abb. 9 deutet darauf hin, daß die Relaxation durch Spin-Bahn-Wechselwirkung bei $CeRu_2$ sehr viel größer als bei $LaRu_2$ sein kann.

Da der Hauptbeitrag zur Restlinienbreite a inhomogene Linienverbreiterungen sind, sollten die gemessenen Spektren von der Lorentzform abweichen. Wie aus Abb. 10 hervorgeht, stimmt das Linienprofil einer Q-Band Messung von Gd:$CeRu_2$ in der Normalleitung (T = 7.4K) sehr gut mit einer angepaßten Lorentzlinie (Kreuze) überein. Ein Einfluß der inhomogenen Verbreiterung auf die Linienform ist hier nicht meßbar.
Aus Abb. 9 geht hervor, daß die feldabhängige Verbreiterung der Linien durch Variation der g-Faktoren bei $LaRu_2$ sehr viel grösser ist als bei $CeRu_2$. Man erwartet deshalb für $LaRu_2$ eine stärkere Abweichung der gemessenen Resonanzlinien vom Lorentzprofil. Wie Abb. 11 und 12 zeigen, sind aber auch hier die Spektren aus X- und Q-Band Messungen Lorentzförmig. Die geringen Abweichungen liegen innerhalb des Meßfehlers.
Da die Übereinstimmung zwischen errechneter und gemessener Linie sowohl für Gd:$CeRu_2$ als auch für Gd:$LaRu_2$ zufriedenstellend ist, wurden alle Spektren mit der von Peter (Pet 62) angegebenen Methode für Lorentzlinien ausgewertet.

V_2 Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaRu_2$ in der Supraleitung

Beim Übergang von der Normalleitung in die supraleitende Phase tritt ein temperatur- und feldabhängiges Signal im ESR-Spektrum auf (Supraleitungssignal), das durch die Änderung der Probensuszeptibilität verursacht wird. Hieraus läßt sich das obere kritische Feld $H_{c2}(T)$ bestimmen (Ret 73). Dieses Signal ist so intensiv, daß schon ab etwa 10-20 mg Probenmenge der kritische Abgleich der Mikrowellenbrücke beim Signaldurchgang völlig verstimmt wird und dadurch eine Messung unmöglich macht. Die in Abb. 13 gezeigten Supraleitungssignale wurden mit nur wenigen mg Probe aufgenommen. Im Übergangsbereich überlappt dieses Signal mit der Gd-Resonanz und läßt eine eindeutige Auswertung wegen der starken Verschiebung der Grundlinie nicht zu. Durch Temperaturerniedrigung wird $H_{c2}(T)$ erhöht, d.h. das Supraleitungssignal erscheint erst bei Feldern, die oberhalb der Gd-Resonanz liegen, und der zweifelsfreie Nachweis von Gd-ESR-Signalen in der supraleitenden Phase wird möglich. Da $H_{c2}(0)$ für $LaRu_2$ um ca. einen Faktor 2.7 kleiner als für $CeRu_2$ ist, während T_c (H=0) von $LaRu_2$ nur um ca. 30% gegenüber $CeRu_2$ abnimmt, ist auch die Anfangssteigung $\left(\frac{dH_{c2}(T)}{dT}\right)_{LaRu_2} < \left(\frac{dH_{c2}(T)}{dT}\right)_{CeRu_2}$ Der Temperaturbereich, in dem Gd-Resonanz und Supraleitungssignal überlappen, d.h. eine sinnvolle Messung nicht möglich ist, ist also für $LaRu_2$ größer als für $CeRu_2$ (siehe hierzu auch (Dav 74)). Da $\frac{dH_{c2}(T)}{dT}$ mit wachsendem Feld abnimmt, wird dieser Bereich für Q-Band Messungen noch größer als für das X-Band. In Abb. 14 sind noch einmal die Resultate in der Supraleitung aus Abb. 6 in vergrößertem

Maßstab dargestellt. Q-Band Messungen in der supraleitenden Phase von Gd:$LaRu_2$ waren oberhalb von 1.1K (tiefste Temperatur, die wir erreichen konnten) wegen des zu niedrigen kritischen Feldes $H_{c2}^{LaRu_2}$ (T=0) = 27 kG nicht möglich. Besonders deutlich sieht man bei Gd:$CeRu_2$ ein leichtes Ansteigen von DH kurz unterhalb von T_c, dem folgt bei tiefen Temperaturen ein steiler Abfall (größer als b in der Normalleitung), der dann langsam wieder abflacht und sich einem asymptotischen Wert zu nähern scheint.
Vergleicht man die aus dem Korringaanstieg in der Normalleitung extrapolierte Restlinienbreite a (Tabelle IV) mit den Linienbreiten in der supraleitenden Phase (Abb. 14), so zeigt sich, daß bei tiefen Temperaturen (T<2K) die gemessenen Linienbreiten kleiner als die Restlinienbreite a sind. Eine Erklärung hierfür konnte bis jetzt noch nicht gefunden werden.
Die Interpretation der ESR-Linienbreiten in der supraleitenden Phase erscheint aus folgenden Gründen unsicher.

1) Wie aus Abb. 10,11 und 12 hervorgeht, stimmt das Linienprofil für Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaRu_2$ in der Normalleitung recht gut mit einer angepaßten Lorentzlinie überein, während das ESR-Signal in der supraleitenden Phase über einen weiten Bereich "ausgeschmiert" ist, und nur das Linienzentrum in einigen Bereichen Übereinstimmung mit einem Lorentzprofil zeigt. Von einer Linienbreite, wie sie bei Peter et al. (Pet 62) definiert wird, kann also hier nicht mehr gesprochen werden, denn das ESR-

Spektrum gibt eine Überlagerung vieler Linien mit verschiedenem Resonanzfeld wieder. Die ausgefüllten Punkte in Abb. 13 wurden aus angepaßten Lorentzlinien gewonnen, die (wie in Abb. 10 gezeigt) in die Meßkurven gelegt wurden. Dies ist sicher ein sehr grobes Verfahren, denn es ist nicht anzunehmen, daß das Linienzentrum nur aus einer einzelnen Lorentzlinie besteht. Da aber genaue Informationen über das ESR-Linienprofil in der Supraleitung fehlen, erscheint dies eine erste, vertretbare Näherung zu sein. Die Fehlerangabe in Abb. 14 bezieht sich daher auch nur auf Unsicherheiten bei der Auswertung der Linien und nicht auf die Abweichung vom Lorentzprofil.

2) Der Anstieg der Linienbreite kurz unterhalb von T_c ist nicht zweifelsfrei. Da das Gd-Signal hier noch von der Niederfeldflanke des Supraleitungssignals überlagert wird, ist die Grundlinie nicht vollkommen horizontal. Hierdurch wird eventuell eine Linienverbreiterung vorgetäuscht. Dies läßt sich leider nicht mit einem Lorentzlinienfit nachweisen, da die Resonanzlinien nicht lorentzförmig sind.

Das Linienprofil (A/B-Verhältnis; A- Höhe der Linie über der Grundlinie; B - Höhe darunter) ist in der Normalleitung konstant, während es in der Supraleitung monoton mit der Temperatur abnimmt (siehe auch (Dav 74)). Wie bei (Pet 62) gezeigt, sind die g-Verschiebung und die Linienbreite vom A/B-Verhältnis abhängig. Nach Dysons Theorie (Dys 55) erwartet man für lokalisierte Momente in Metallen $A/B \approx 2.5$. In Tabelle V sind die Resultate für die beiden untersuchten Systeme zusammengefaßt.

System	Normalleitung Q- und X-Band A/B	Supraleitung bei T=2K X-Band A/B	Q-Band A/B
$Gd:CeRu_2$	2.3 ±0.2	1.1±0.2	1.8±0.2
$Gd:LaRu_2$	2.5 ±0.2	1.5±0.2	

Tabelle V: Linienprofil A/B für $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$

Die Abnahme von A/B in der Supraleitung bedeutet, daß die dispersive Beimischung zum ESR-Signal kleiner wird. Für ein reines Absorptionssignal ist A/B=1.

Um die Abnahme des A/B-Verhältnisses in der Supraleitung zu erklären, hat Maki (Dav 74) die Dyson Theorie auf Supraleiter erweitert. Für eine scheibenförmige Probe ergeben seine Rechnungen, daß man A/B=1 erhält, wenn das oszillierende, elektrische Mikrowellenfeld E_ω im Resonator parallel zum äußeren Magnetfeld H ist. Für $E_\omega \perp H$ erhält er das gleiche Überlagerungsverhältnis wie in der Normalleitung A/B ≈ 2.5. Da sich bei unseren Experimenten in Rechteck- und Rundresonatoren die Proben in der Mitte des Resonators befanden, wurde eine Überlagerung dieser beiden Effekte gemessen,und wir fanden $1<A/B<2.5$.
Das bei konstanter Temperatur kleinere A/B-Verhältnis im X-Band (3,4 kG) gegenüber dem Q-Band (12.7 kG), wie auch die Abnahme von A/B mit fallender Temperatur zeigen, daß der disper-

sive Anteil des ESR-Signals abnimmt je weiter die supraleitende Probe von der Phasengrenze zur Normalleitung entfernt ist.

Sehr viel sicherer als die Linienbreiten ist die Angabe der g-Faktoren in der supraleitenden Phase, denn wie Abb. 10 zeigt, ist die Lage des Resonanzschwerpunktes innerhalb weniger Promille unabhängig von der Definition des Linienprofils, wenn A/B konstant bleibt. Abb. 7 und 8 zeigen die Temperaturabhängigkeit der g-Faktoren. Die reduzierten Fehlerbalken in den beiden Bildern geben die relative Genauigkeit der g-Faktoren an, wenn man absolute Fehler, wie z.B. die Genauigkeit der Magnetfeldeichung und der Mikrowellenfrequenz außer Acht läßt. Der g-Wert nimmt im X-Band bei Gd:$CeRu_2$ unterhalb T_c mit der Temperatur ab, während er für Gd:$LaRu_2$ leicht ansteigt. Der Anstieg des g-Faktors von Gd:$CeRu_2$ im Q-Band zeigt, daß die g-Verschiebung in der Supraleitung feldabhängig ist. Bei (Dav 74) wird die Temperaturabhängigkeit der g-Verschiebung mit einem 2-Bandmodell für die Leitungselektronen interpretiert. Die Feldabhängigkeit von Δg kann hiermit nicht mehr erklärt werden. Da das Verhalten von Δg im X- und Q-Band gegenläufig ist, kann ausgeschlossen werden, daß der Effekt durch die Änderung von A/B in der Supraleitung vorgetäuscht wird, denn A/B nimmt für beide Meßfrequenzen mit der Temperatur ab.
Die Intensität des ESR-Signals nimmt in der Supraleitung im Vergleich zur Normalleitung nicht ab. Hieraus schließen wir,

Intensität - Flächenintegral der Resonanzlinie

daß auch in der supraleitenden Probe alle Gd-Ionen innerhalb der Skintiefe (siehe Anhang 2) an der Resonanz teilnehmen. Trotz gleicher Signalintensität nimmt aber das Signal-Rausch-verhältnis S/N in der Supraleitung mit fallender Temperatur zu. Es handelt sich hierbei um Rauschen, das von Amplitude und Frequenz der Magnetfeldmodulation H_1 unabhängig ist. Da dies bei normalleitenden Proben im gleichen Temperaturbereich nicht nachgewiesen werden konnte, muß dieser Effekt mit der Supraleitung der Probe zusammenhängen.

Fite II und Redfield (Fit 67), (Red 67) konnten zeigen, daß ein externes Modulationsfeld in Richtung des H_0-Feldes das NMR-Linienprofil von supraleitendem V ändert. Sie vermuten, daß dies von vortex-Schwingungen herrührt, die durch die Feldmodulation induziert werden. Versuche, dies auch für ESR-Linien nachzuweisen, verliefen negativ. Hierzu wurde parallel zum Modulationsfeld H_1 (mit fester Frequenz und Amplitude) ein zweites Wechselfeld H_2 angelegt. Variation der Frequenz zwischen 0 und 100 kHz ergab ebenso wie Amplitudenänderung zwischen 0 und 30 G keine Änderung der Linienform und des S/N-Verhältnisses. Die Vermutung, daß die Zunahme von S/N in der Supraleitung von über die Feldmodulation angeregten Eigenschwingungen der vortices verursacht wird, kann daher nicht bestätigt werden.

V_3 Mischsystem Gd:$La_xCe_{1-x}Ru_2$

In Abb. 15 ist die Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH für einige Mischkonzentrationen x dargestellt. Wie auch bei den reinen Systemen findet man DH = a+bT und einen temperaturunabhängigen g-Faktor in der Normalleitung. Gd-Konzentrationen zwischen 250 und 2000 ppm haben außer bei tiefen Temperaturen möglichen Ordnungseffekten keinen Einfluß auf die Ergebnisse, woraus auch hier geschlossen werden kann, daß kein bottleneck vorliegt. Die Dreiecke bzw. Kreise in Abb. 16 geben Meßwerte für die Steigung der Linienbreite mit der Temperatur b und die g-Verschiebung Δg (bezogen auf Gd^{3+} in ionischer Umgebung, g = 1.991) als Funktion der La-Konzentration x wieder. Bei etwa x=0.5 durchlaufen b und Δg ein Minimum und erreichen bei x=1 ihren Maximalwert. Die Steigungbhat bei x=0.5 den für Metalle ungewöhnlich niedrigen Wert von b = 0.5±0.5 G/K. Die Restlinienbreite a nimmt, wie in Abb. 17 gezeigt, im Mischsystem zu und hat im X-Band zwischen x=0.4 und x=0.95 mit a≈100 G ihren höchsten Wert. Wegen der verschiedenen Ionenradien und Wertigkeiten von Ce^{4+} und La^{3+} bringt eine Durchmischung beider Systeme eine starke Verzerrung des Wirtsgitters mit sich, die aus den in Abschnitt V_1 geschilderten Gründen eine inhomogene Verbreiterung der Linien zur Folge hat. Bestätigt wird dies durch eine Analyse des Linienprofils im Mischsystem. Im Gegensatz zu Gd:$CeRu_2$ (Abb. 10) und Gd:$LaRu_2$ (Abb. 11 und 12) tritt hier eine deutliche Ab-

weichung vom Lorentzprofil auf, die in dem in Abb. 11 gezeigten Beispiel bei x=0.5 am größten ist. Wie die Abbildung zeigt, wird hierdurch das Resonanzfeld innerhalb eines Fehlers von ca. 2‰ nicht beeinflußt, aber die Linienbreite des gemessenen Spektrums ist bis zu 25% größer als die der angepaßten Lorentzlinie. Die Auswertung der inhomogenen verbreiterten Spektren nach der Methode von Peter (Pet 62) führte dazu, daß die Restlinienbreite a um diesen Anteil vergrößert wurde.

ESR-Untersuchungen des Mischsystems in der supraleitenden Phase waren in den meisten Fällen wegen des zu kleinen $\tilde{T}_c$ (siehe Anhang 1) nicht möglich. Messungen an $Gd:La_{0.05}Ce_{0.95}Ru_2$ bestätigen die Ergebnisse von $Gd:CeRu_2$.

VI Diskussion

VI_1 ESR-Ergebnisse für $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ in der Normalleitung

Im Rahmen der in Kapitel I wiedergegebenen Theorie zur ESR an Metallen sollen hier die experimentell nachgewiesene Abhängigkeit der g-Verschiebung Δg und des Anstiegs der Linienbreite b von der La-Konzentration x mit Hilfe der Gleichungen (13) und (15) als Funktion der Wirtssuszeptibilität diskutiert werden. Eine erste Näherung zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse in Abb. 16 geht von folgenden, vereinfachenden Voraussetzungen aus.

1) Mit der Tieftemperatursuszeptibilität von $CeRu_2$ (Abb. 5) sowie Δg und b von $Gd:CeRu_2$ werden über die Gleichungen (13) und (15) die Austauschintegrale J(O) bzw. $\langle J^2(q)\rangle^{1/2}$ bestimmt. Es wird also angenommen, daß alle Anteile der Suszeptibilität zur Austauschpolarisation der Leitungselektronen beitragen. Der Einfluß der Elektron-Elektron Wechselwirkung wird hierbei berücksichtigt.

2) Die Austauschintegrale J(O) und $\langle J^2(q)\rangle^{1/2}$ sind für das gesamte System $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ konstant.

Die unter diesen Voraussetzungen erzielte Übereinstimmung der Rechnung mit dem Experiment ist sehr schlecht. Zwei weiterführende Annahmen führen zum Erfolg.

Punkt 1 wird dahingehend modifiziert, daß ein für die gesamte Mischreihe konstanter Beitrag von $1.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol von den Suszeptibilitätswerten in Abb. 5 abgezogen wird. Wie in Kapitel IV

gezeigt, ergibt sich in diesem Fall die Elektron-Elektron Kopplungskonstante $\alpha \approx 0.5$. Aus der Tabelle bei (Shw 71) läßt sich hierfür $K(\alpha) \approx 0.6$ abschätzen.

Punkt 2 wird durch die Annahme erweitert, daß die Austauschintegrale $J(0)$ und $\langle J^2(q) \rangle^{1/2}$ zwischen zwei Fixpunkten bei $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ linear variieren.

Hiermit ergibt sich, wie Abb. 16 zeigt, recht gute Übereinstimmung zwischen den errechneten Kurven und den Meßpunkten.

Die Diskussion von Δg und b in Abhängigkeit von der La-Konzentration x führt zu dem Schluß, daß ein Beitrag von $1.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol nicht zur Austauschpolarisation der Leitungselektronen, wie sie von den Gd-Spins gesehen wird, beiträgt. Berücksichtigt man weiter, daß die Suszeptibilität des Wirtsgitters über die Zustandsdichte der Leitungselektronen $N(E_F)$ in die ESR-Eigenschaften eingeht, der Bahnmagnetismus χ^{orb} aber nicht zu $N(E_F)$ beiträgt, so muß der Anteil von $1.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol χ^{orb} zugeordnet werden.

Die ESR an $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ liefert also unabhängig von Knightshift Experimenten ein für die gesamte Mischreihe konstantes

$$\chi^{orb}_{La_xCe_{1-x}Ru_2} \approx 1.8 \cdot 10^{-4} \text{ emu/Mol}$$

Da der überwiegende Beitrag zu χ^{orb} von den 4d-Elektronen des Ru herrührt (siehe Shaltiels Zahlen in Kapitel IV), wird verständlich, daß χ^{orb} für die Mischreihe annähernd konstant ist.

Die Austauschintegrale für die beiden Fixpunkte $Gd:CeRu_2$ und $Gd:LaRu_2$ sind in Tabelle IV zusammengestellt.

System	J(0) meV	$\lvert\langle J^2(q)\rangle^{1/2}\rvert$ meV
$Gd:CeRu_2$	-12.6	9.4
$Gd:LaRu_2$	-42.8	10.7

Tabelle VI: Aus Δg und b ermittelte Austauschintegrale J(0) und $\lvert\langle J^2(q)\rangle^{1/2}\rvert$

$J(0)<0$ zeigt, daß der von d-Elektronen herrührende Anteil $N^d(E_F)J_{im}(0)$ zur g-Verschiebung den Beitrag der s-Elektronen $N^s(E_F)J_{atm}(0)$ überwiegt. Da das Experiment nur die Summe liefert, ist eine weitergehende Aussage hier nicht möglich.

Das Bahnmoment der Leitungselektronen mit d-Charakter bewirkt eine gute Kopplung zum Kristallgitter. Dies erklärt, warum $La_xCe_{1-x}Ru_2$ kein "bottleneck System" ist.

Ein Vergleich verdeutlicht dies. Bei $LaAl_2$ wird nur ein 5d-Elektron des La ins Leitungsband abgegeben, während beim $LaRu_2$ noch die $4d^7$-Elektronen des Ru hinzukommen. $LaAl_2$ ist ein bottleneck-System (Koo 73), während $LaRu_2$ isotherm relaxiert. Da La in beiden Systemen 3-wertig ist, sind es also überwiegend die $4d^7$-Elektronen des Ru, die für das negative Austauschintegral von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ verantworlich sind. Bei $LaAl_2$ ist $J(0)>0$.

Die Differenz zwischen $|J(0)|$ und $|\langle J^2(q)\rangle^{1/2}|$ wird der Wellenvektorabhängigkeit des Austauschintegrals zugeschrieben. Es erscheint hier nicht sinnvoll, ähnlich wie bei (Dav 73a) eine Partialwellenentwicklung für die Austauschintegrale durchzuführen, da zuviele unbekannte Parameter in die Abschätzung eingehen. Hinzu kommt noch, daß es theoretisch noch nicht geklärt ist (Dav 74), wie die Summe am positiven und negativen Anteil von J(q) für $q\neq 0$ behandelt werden muß.

Zur Interpretation der bei tiefen Temperaturen gemessenen ESR-Ergebnisse wurde auch die Tieftemperatursuszeptibilität verwandt. Da χ zwischen 10K und 25K nur geringfügige Änderungen zeigt (Abb. 5), konnte bei unseren Experimenten keine Temperaturabhängigkeit der g-Verschiebung und des Anstiegs der Linienbreite mit der Temperatur b nachgewiesen werden. Es erscheint

möglich, dies an Proben mit kleinem b (z.B. Gd:$La_{0.5}Ce_{0.5}Ru_2$) zu messen, war aber nicht Gegenstand dieser Arbeit.

VI_2 ESR von Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaRu_2$ in der supraleitenden Phase

Die in Kapitel V_2 beschriebenen ESR-Ergebnisse in der Supraleitung weisen große Ähnlichkeiten zu Resultaten aus NMR-Messungen in der supraleitenden Phase auf. Die Diskussion geht deshalb auch von Modellvorstellungen aus, die im Zusammenhang mit NMR-Experimenten entwickelt wurden. Redfield (Red 67) analysiert die Temperatur- und Feldabhängigkeit der ^{51}V Knight-shift (Fit 67) sowie die Änderung des Linienprofils in der Supraleitung mit einem Modell über die innere Feldverteilung in einem Supraleiter II. Art.
Diesen Überlegungen liegen Rechnungen von Abrikosov (Abr 57) zugrunde, die ergeben, daß die normalleitenden vortices im Mischzustand eines Supraleiters II. Art ein Dreiecks- oder Rechtecksgitter bilden. Neuere Knight-shift Messungen an ^{51}V (Kun 70) und $^{51}V_3Au$ (Anc 71) bestätigen Redfields Modell sehr gut.

Orbach (Orb 74) hat diese Idee übernommen, um ESR-Ergebnisse in der Supraleitung zu erklären.

Abb. 18 veranschaulicht das Modell. Die Feldverteilung im Mischzustand eines Supraleiters II. Art wird beschrieben durch das Feld im Zentrum des normalleitenden vortex H_v (größer als das

von außen angelegte Feld H_o), ein minimales Feld H_{min} im Zentrum des vortex-Gitters und ein Sattelpunktfeld H_s, das von den meisten Gitterplätzen der Proben gesehen wird. Die Verteilung des lokalen Feldes H_{lok} über den Bereich H_{min} bis H_v verursacht eine inhomogene Verbreiterung des ESR Signals. Die beobachtete Resonanzlinie setzt sich aus vielen Einzelsignalen zusammen, die über den Bereich $H_v - H_{min}$ "ausgeschmiert" sind. Maximale Signalintensität tritt auf, wenn das Sattelpunktfeld H_s der Resonanzfeldstärke entspricht. Die Resonanzstelle ist dann um $H_o - H_s$ zu höheren Feldern verschoben. Der g-Faktor des Hauptsignals wird also scheinbar kleiner.

Trifft das in Abb. 18 gezeigte Bild zu, so ist die Niederfeldseite des ESR-Spektrums über einen weiteren Bereich ausgeschmiert als die Hochfeldseite. Der Vergleich eines mit diesem Modell berechneten Linienprofils (Orb 74) mit dem Experiment ergibt qualitativ gute Übereinstimmung. Das Linienprofil von Gd:$CeRu_2$ in Abb. 10 weicht in der supraleitenden Phase bei 1.2K stark von dem durch Kreuze angedeuteten Lorentzprofil ab, während das Signal in der Normalleitung gut mit einer Lorentzlinie übereinstimmt.

Je tiefer sich die Probe im Mischzustand befindet, d.h. je tiefer die Temperatur ist, desto weniger "normalleitende" vortices existieren in der Probe. Um die dreieckige vortex Anordnung nicht zu zerstören, nimmt ihr Abstand zu. Wie sich aus Abb. 18 leicht ersehen läßt, vergrößert sich dadurch die Verteilungsbreite des inneren Feldes und $H_v - H_{min}$ wächst.

Diese Zunahme der inneren Feldverteilung läßt sich auch aus dem ESR-Linienprofil ablesen. Ein Beispiel hierfür geben Q-Band Resultate für Gd:$CeRu_2$ in Abb. 14. Die ausgefüllten Punkte geben die Linienbreite der in das Zentrum der Resonanz gelegten Lorentzlinien an, wie es in Abb. 10 gezeigt ist. Die offenen Kreise sind die Linienbreiten der gemessenen Resonanzspektren, wie sie sich mit der Auswertungsmethode von Peter (Pet 62) ergeben. In der Normalleitung stimmen beide Methoden überein. Die Vergrößerung der inneren Feldvariation mit abnehmender Temperatur verbreitert also auch das ESR-Spektrum.

NMR-Experimente sind für das Studium solcher inneren Feldverteilungen besser geeignet, da die Absorptionsspektren ein direktes Bild der Variation des inneren Feldes im Supraleiter liefern (Kun 70). ESR hat den Nachteil, daß die magnetischen Momente als Störungen im Gitter wirken können, und daß die homogene Linienbreite die Feldverteilung maskiert, da wahrscheinlich beide in der gleichen Größenordnung liegen.

Eine weitere Schwierigkeit besteht darin, daß bis jetzt noch nicht klar ist, wie die Linienbreite im supraleitenden Zustand definiert werden muß und wie man ihre Temperaturabhängigkeit beschreiben kann. Sollte es möglich sein, diese Fragen zu klären, ließe sich auch mit ESR ein Bild über die innere Feldverteilung in einem Supraleiter gewinnen.

Die Diskussion der Resonanzverschiebung im supraleitenden Zustand ist mit sehr viel weniger Schwierigkeiten verbunden, da die Angabe der Resonanzstelle (des g-Faktors) innerhalb weni-

ger Promille unabhängig von der Definition des Linienprofils ist. Die in Abb. 7 und 8 gezeigte Temperatur- und Feldabhängigkeit wird durch zwei Effekte hervorgerufen.

1) Die Verbreiterung der inneren Feldverteilung mit fallender Temperatur führt zur Verschiebung der Resonanz zu höheren Feldern. Der g-Faktor nimmt mit der Temperatur ab.

2) Nach Anderson (And 59) nimmt aber gleichzeitig die Suszeptibilität in einem Supraleiter mit der Temperatur ab, was nach Gleichung (1) zu einer Reduktion der g-Verschiebung führt.
Aus Abb. 7 geht hervor, daß für Gd:$CeRu_2$ im X-Band (H_o=3.4 kG) Punkt 1 der dominierende Effekt ist, denn der g-Faktor nimmt ab, d.h. die negative g-Verschiebung nimmt zu.

Eine Erhöhung des äußeren Feldes H_o bei fester Temperatur T bewirkt im Phasendiagramm H_{c2}=F(T) eines Supraleiters eine Verschiebung in Richtung auf die Phasengrenze zur Normalleitung, d.h. die innere Feldverteilung wird verschmälert. Q-Band Messungen (H_o = 12.7 kG) an Gd:$CeRu_2$ zeigen, daß hier die Abnahme der Suszeptibilität der überwiegende Effekt ist, denn der g-Faktor nimmt zu (Δg nimmt ab).
Bei Gd:$LaRu_2$ (Abb. 8) dominiert schon bei 3.4 kG im X-Band die Abnahme der Suszeptibilität, denn der g-Faktor nimmt zu. Bedenkt man, daß $H_{c2}(O)$ für $LaRu_2$ kleiner ist als für $CeRu_2$ (Tabelle I), und außerdem J(O) (Tabelle VI) um etwa einen Faktor 3 größer als für $CeRu_2$, so wird plausibel, daß hier die Abnahme der Sus-

zeptibilität die Verbreiterung der inneren Feldverteilung überkompensiert.

X- und Q-Band Messungen an Gd:$LaOs_2$ (Scr 74) sowie K-Band Experimente an Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaOs_2$ (Bab 74c) bestätigen die obigen Annahmen.

Da ein Zwei-Band Modell für die Leitungselektronen, wie es von (Dav 74) zur Interpretation der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit des g-Faktors von Gd:$CeRu_2$ und Gd:$LaRu_2$ im X-Band angewandt wurde, die Feldabhängigkeit von Δg in der Supraleitung nicht erklären kann, ist das hier und in (Bab 74b) vorgeschlagene Modell besser zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse geeignet.

VI_3 Korrelation zwischen ESR und Supraleitung von Gd:$LaCe_{1-x}Ru_2$

Die Absenkung der Sprungtemperatur T_c eines Supraleiters durch M.I., wie sie Abrikosov und Gorkov (AbG 61) beschreiben, wird durch die Spin-Flip-Streuung der L.E. an den M.I. verursacht. Da der Paarbrechungsparameter der A-G-Theorie direkt durch die Overhauserrate δ_{ei} (4) angegeben wird, besteht ein interessanter Zusammenhang zwischen der Sprungpunktserniedrigung eines Supraleiters durch lokalisierte, magnetische Momente und den ESR-Eigenschaften in der Normalleitung. Im "bottleneck Fall" läßt

sich δ_{ei} direkt messen. Bei isothermer Relaxation kann δ_{ei} mit der Gleichgewichtsbedingung (7) aus dem Anstieg der Linienbreite mit der Temperatur berechnet werden.
Es gilt:

$$\left(\frac{dT_c}{dc}\right)^{A\text{-}G}_{theor.} = \frac{3\hbar\pi}{16k_B} \left(d\delta_{ei}/dc\right) \qquad (22)$$

Schreibt man (22) mit Hilfe der Gleichungen (7) und (15) um, so läßt sich die gemessene Sprungpunktserniedrigung $\left(\frac{dT_c}{dc}\right)_{exp}$ über die A-G Theorie direkt mit dem in Kapitel VI_1 diskutierten Anstieg der ESR-Linienbreite mit der Temperatur b vergleichen.

$$\left(\frac{dT_c}{dc}\right)^{A\text{-}G}_{theor.} = \frac{\pi\mu_B}{4k_B^2} S(S+1) \frac{b(1-\alpha)}{N(E_F)} =$$

$$= \frac{\pi^2}{8k_B} S(S+1) \langle J^2(q)\rangle N(E_F) \frac{K(\alpha)}{1-\alpha} \qquad (23)$$

S - hier Spin von Gd^{3+} = 7/2

$\alpha \approx 0.5$; $K(\alpha) \approx 0.6$ (siehe Kapitel VI_1)

Die wichtigen Größen zur Beschreibung dieses Effektes sind also das Austauschintegral $\langle J^2(q)\rangle^{1/2}$ und die Zustandsdichte $N(E_F)$.

Abb. 19 zeigt, daß die Supraleitungssprungtemperatur T_c von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ ($0.8 \leq x \leq 1$) durch Zudotieren kleiner Gd-Konzentrationen c ($c \leq 2$ Atomprozent) annähernd linear abgesenkt wird. Gleichung (23) beschreibt nur die Sprungpunktsabsenkung durch

magnetische Spin-Flip-Streuung, daher muß vor einem Vergleich der Rechnung mit dem Experiment der Einfluß nichtmagnetischer Effekte auf die gemessenen Werte $(\frac{dT_c}{dc})_{exp}$ abgeschätzt werden. Da Gd und La in Gd:$LaRu_2$ dreiwertig sind, sollte dies hierfür keine Rolle spielen, denn das Anderson Theorem (Mak 69) besagt, daß nichtmagnetische Verunreinigungen gleicher Wertigkeit keinen Einfluß auf T_c (H=0) haben. Bei der Diskussion der Ergebnisse wird dies näherungsweise auch für die Mischphase im Bereich $0.8 \leq c \leq 1$ angenommen. Nichtmagnetische Effekte auf T_c werden erst wichtig, wenn man das vierwertige Ce in $CeRu_2$ durch dreiwertiges Gd ersetzt. Zur Abschätzung des nichtmagnetischen Effektes von Gd in $CeRu_2$ auf T_c soll der Einfluß geringer La-Konzentrationen auf T_c von $CeRu_2$ verwendet werden. Wie Abb.20 zeigt, wird T_c von $CeRu_2$ erhöht, wenn wenige Atomprozent Ce durch La ersetzt werden. Ein Vergleich zeigt, daß die Sprungpunktserhöhung $\frac{dT_c}{dx}$ von $CeRu_2$ bei Ce Substitution durch La oder Y (Wil 71) etwa gleich groß ist. Dies ist wegen der ähnlichen Elektronenkonfiguration von La und Y auch zu erwarten.

Aus den in Tabelle VI zusammengestellten Ergebnissen ergibt sich jetzt folgendes Bild. Für das System Gd:$La_xCe_{1-x}Ru_2$ $(0.8 \leq x \leq 1)$ stimmt die experimentell gefundene Sprunpunktsabsenkung $(\frac{dT_c}{dc})_{exp}$ bis auf eine maximale Abweichung von rund einem Faktor 2 mit den aus (23) errechneten Werten $(\frac{dT_c}{dc})^{A-G}_{theor.}$ überein.

System	b G/K	$\frac{N(E_F)}{(1-\alpha)}$ $eV^{-1}Spin^{-1}$	$(dT_c/d_c)_{exp}$ K/Atom %Gd	$(dT_c/d_c)^{A-G}_{theor.}$ K/Atom % Gd
$Gd:LaRu_2$	25	4.0	0.46±0.05	0.20
$Gd:La_{0.95}Ce_{0.05}Ru_2$	18	3.4	0.29±0.05	0.17
$Gd:La_{0.90}Ce_{0.10}Ru_2$	15	2.8	0.29±0.05	0.17
$Gd:La_{0.85}Ce_{0.15}Ru_2$	12	2.4	0.26±0.05	0.16
$Gd:La_{0.80}Ce_{0.20}Ru_2$	10	1.9	0.22±0.05	0.17

	b G/K	$\frac{N(E_F)}{(1-\alpha)}$ $eV^{-1}Spin^{-1}$	$(dT_c/d_c)_{exp}$ K/Atom %Gd	dT_c/d_x K/Atom %La	$(dT_c/d_c)^{A-G}_{exp}$ K/Atom %Gd	$(dT_c/d_c)^{A-G}_{theor.}$ K/Atom %Gd
$Gd:CeRu_2$	9.7	3.0	∿0 (Wil 70)	-0.22±0.1	∿ 0.2±0.1	0.11

Tabelle VIII: Vergleich der nach Gleichung (23) erwarteten Sprungpunktsabsenkung $(\frac{dT_c}{dc})^{A-G}_{theor}$ durch Gd und der experimentell beobachteten $(\frac{dT_c}{dc})_{exp}$. Nichtmagnetische Einflüsse $\frac{dT_c}{dx}$ auf T_c wurden bei $Gd:CeRu_2$ zuvor vom Meßwert $(\frac{dT_c}{dc})_{exp}$ abgezogen.

$(\frac{dT_c}{dc})_{exp}$ für $Gd:CeRu_2$ wurde aus (Wil 70) entnommen. Hierfür sind nichtmagnetische Effekte $\frac{dT_c}{dx}$ und Sprungpunktserniedrigung $(\frac{dT_c}{dc})^{A-G}_{exp}$ etwa gleich groß und kompensieren sich wegen ihrer verschiedenen Vorzeichen. Die Abweichung der Rechnung vom Experiment beträgt auch hier etwa einen Faktor 2.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sowohl $Gd:CeRu_2$ als auch $Gd:La_xCe_{1-x}Ru_2$ recht gut mit der A-G Theorie beschrieben werden können. Mit dem aus ESR-Daten bestimmten Austauschintegral $\langle J^2(q)\rangle^{1/2}$ läßt sich innerhalb einer Ungenauigkeit von etwa $\sqrt{2}$ auch die Sprungpunktsabsenkung des Wirtssystems durch das magnetische Moment von Gd beschreiben.

Ähnliche Untersuchungen an $Gd:LaRu_2$ von Davidov et al. (Dav 73b) ergeben Diskrepanzen zu den Resultaten dieser Arbeit, obwohl annähernd die gleichen experiementellen Daten zugrunde liegen. Die Ursache hierfür ist, daß alle Zahlenwerte auf die Meßergebnisse für $Gd:LaAl_2$ bezogen werden und daß für die verschiedenen Systeme unterschiedlich starke Elektron-Elektron Wechselwirkung nicht berücksichtigt wird. Die gute Übereinstimmung für $Gd:CeRu_2$ mit dieser Arbeit kommt nur zufällig dadurch zustande, daß (Dav 73b) eine höhere Zustandsdichte annehmen.

Abbildungen

1) Suszeptibilität χ von $LaRu_2$ und $La_{0.9}Ce_{0.1}Ru_2$ als Funktion der Temperatur T. Die Meßwerte wurden bereits um den Diamagnetismus der Ionenrümpfe $\chi^{dia} \approx -0.8 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol korrigiert. Der Curie-Anteil durch magnetische Verunreinigungen wird durch die gestrichtelten Linien wiedergegeben.

2) Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur T von $CeRu_2$ und einigen Mischproben $La_xCe_{1-x}Ru_2$. Die Kurven sind bereits um χ^{dia} und den Curie-Anteil korrigiert.

3) Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur T von Mischproben $La_xCe_{1-x}Ru_2$. Die Kurven sind bereits um χ^{dia} und den Curie-Anteil korrigiert.

4) Knight-shift K von ^{131}La in $LaRu_2$ und $La_{0.9}Ce_{0.1}Ru_2$ als Funktion der Suszeptibilität χ.Parameter für die Meßpunkte ist die Temperatur T. Die Abweichung der Meßpunkte von der Linearität bei hohen K- und χ-Werten wird dem Curie-Anteil von χ zugeschrieben.

5) Suszeptibilität χ von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ als Funktion der La-Konzentration x für drei verschiedene Temperaturen. Die Kurven wurden graphisch interpoliert.
Darüber: Die Zustandsdichte $N(E_F)$, wie sie sich nach Abzug von χ^{orb} aus der Tieftemperaturkurve $\chi(x)$ für $La_xCe_{1-x}Ru_2$ ergibt. Die Austauschverstärkung der Suszeptibilität wurde berücksichtigt.

6) ESR-Linienbreite DH als Funktion der Temperatur für $Gd:LaRu_2$ und $Gd:CeRu_2$. Die Pfeile geben die Sprungtemperaturen bei den verschiedenen Resonanzfeldern an.

7) Temperaturabhängigkeit des g-Faktors von Gd:$CeRu_2$. Bei den reduzierten Fehlerbalken wurden systematische Fehler vernachlässigt. T_c als Funktion des Resonanzfeldes wird durch die Pfeile wiedergegeben.

8) Temperaturabhängigkeit des g-Faktors von Gd:$LaRu_2$ im X-Band. Bei den reduzierten Fehlerbalken wurden systematische Fehler vernachlässigt. Der Pfeil gibt die Sprungtemperatur bei dem Resonanzfeld an.

9) Restlinienbreite a als Funktion der Mikrowellenfrequenz ν. Die Achsenabschnitte bei $\nu=0$ geben den feldunabhängigen Anteil von a an.

10) Resonanzkurve im Q-Band von Gd:$CeRu_2$ in normal- und supraleitender Phase. Die durchgezogene Linie ist die Meßkurve. Die Kreuze geben eine errechnete Lorentzlinie wieder.

11) Resonanzkurve von $LaRu_2$ und $La_{0.5}Ce_{0.5}Ru_2$ im X-Band. Die Kreuze stellen angepaßte Lorentzlinien dar.

12) Resonanzkurve von Gd:$LaRu_2$ im Q-Band. Die Kreuze geben eine errechnete Lorentzlinie wieder.

13) X-Band Messung von Gd:$LaRu_2$ im Bereich des Supraleitungsüberganges. Die Position des breiten Supraleitungssignals wird als Funktion der Temperatur wiedergegeben.

14) Temperaturabhängigkeit der Linienbreite DH von Gd:$LaRu_2$ und Gd:$CeRu_2$ in der Supraleitung.

15) Linienbreite DH als Funktion der Temperatur für verschiedene Mischkonzentrationen x von Gd:$La_xCe_{1-x}Ru_2$.

16) Steigung b der Linienbreite und g-Verschiebung Δg als Funktion der La-Konzentration x. Dreiecke und Punkte sind die Meßwerte. Die durchgezogenen Kurven wurden errechnet.

17) Die Restlinienbreite a als Funktion der La-Konzentration x.

18) Wahrscheinlichkeitsverteilung für das lokale Feld H_{lok} in einem Supraleiter II. Art mit dreieckiger vortex Anordnung nach Redfield (Red 67).

19) Supraleitungssprungtemperatur T_c von Gd:$La_xCe_{1-x}Ru_2$ ($0.8 \leq x \leq 1$) als Funktion der Gd-Konzentration c.

20) Supraleitungssprungtemperatur T_c des Mischsystems $La_xCe_{1-x}Ru_2$. Die Fehlerbalken geben δT_c an. Für Meßpunkte ohne Fehlerangabe liegt die Sprungbreite δT_c zwischen 0.03K und 0.06K.

21) Suszeptibilität χ als Funktion der Temperatur T für drei verschiedene $LaRu_2$ Proben. Der Einschub zeigt den Verlauf der Supraleitungs-Sprungpunktskurven für diese drei Proben.

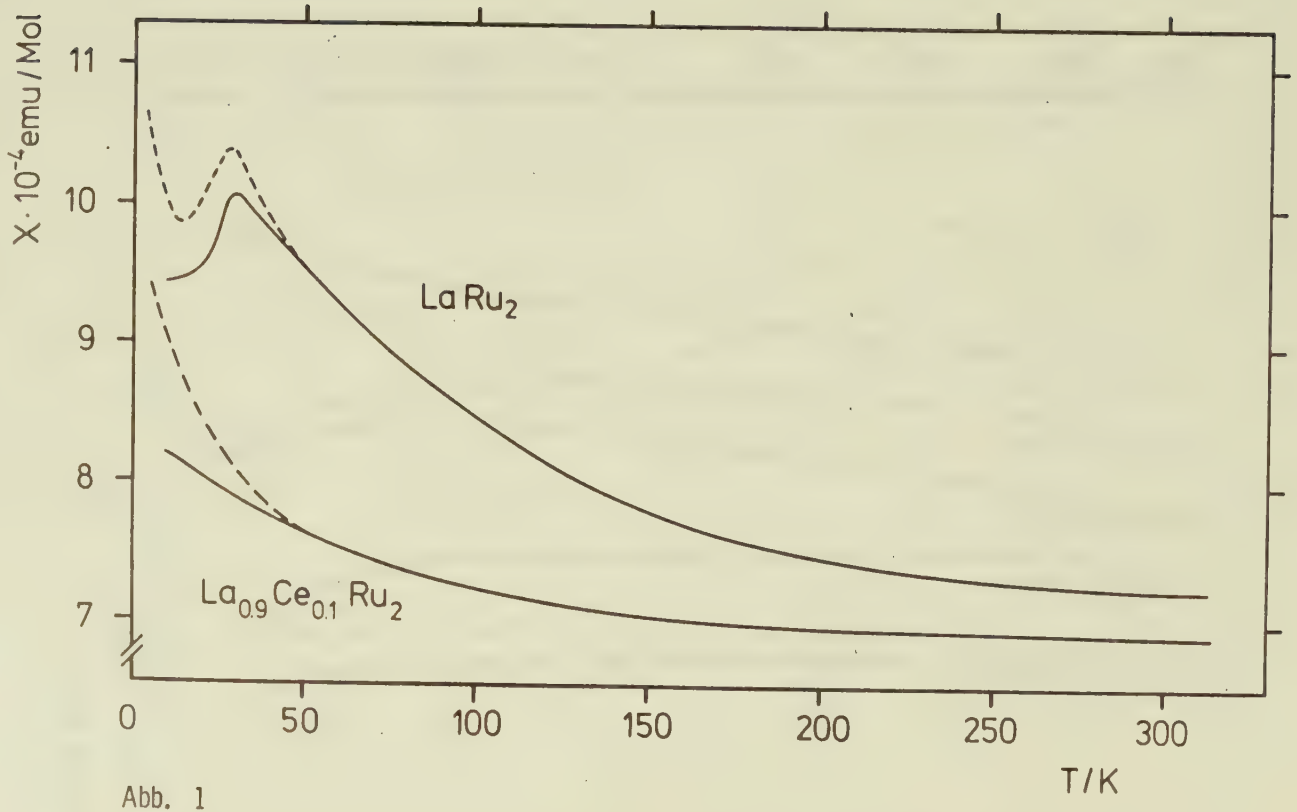

X · 10⁻⁴emu / Mol
11
10
9
8
7
La Ru2
La0.9 Ce0.1 Ru2
0
50
100
150
200
250
300
T/K

Abb. 1

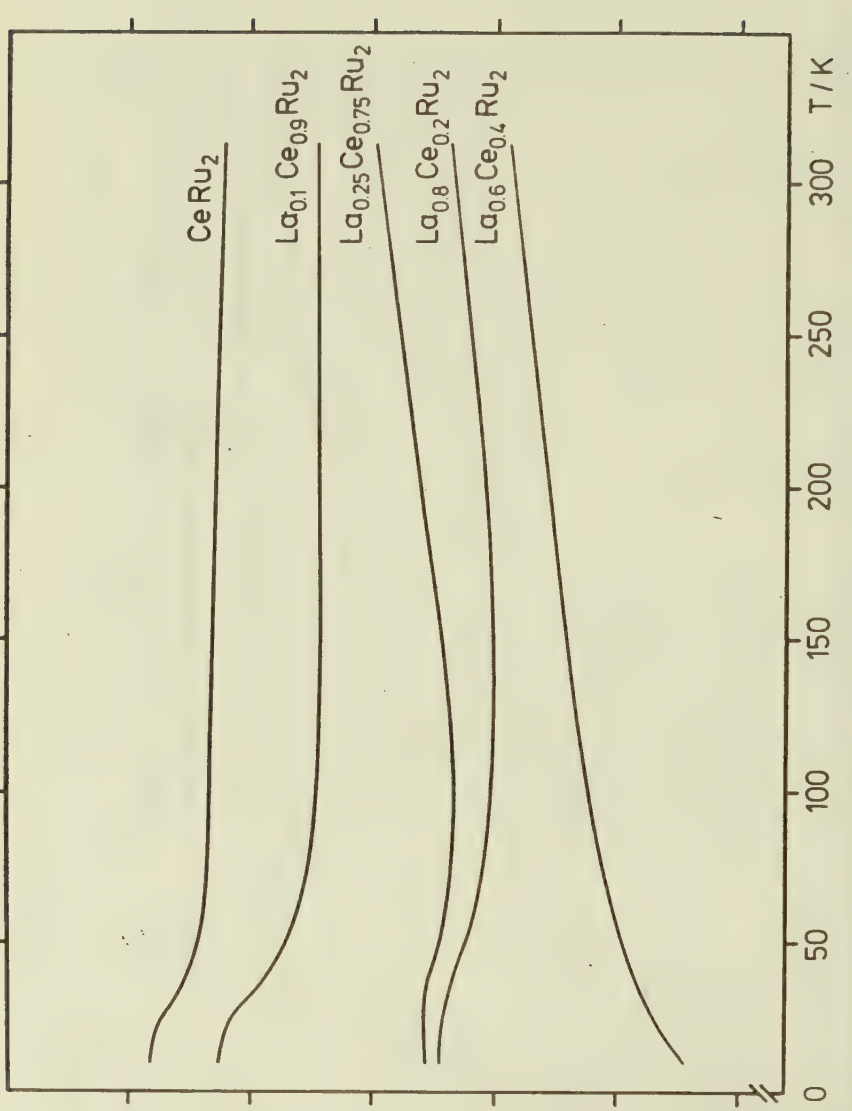

$X \cdot 10^{-7}$ emu/Mol
8
7
6
5
4
3
0
50
100
150
200
250
300
T / K
$CeRu_2$
$La_{0.1}Ce_{0.9}Ru_2$
$La_{0.25}Ce_{0.75}Ru_2$
$La_{0.8}Ce_{0.2}Ru_2$
$La_{0.6}Ce_{0.4}Ru_2$

Abb. 2

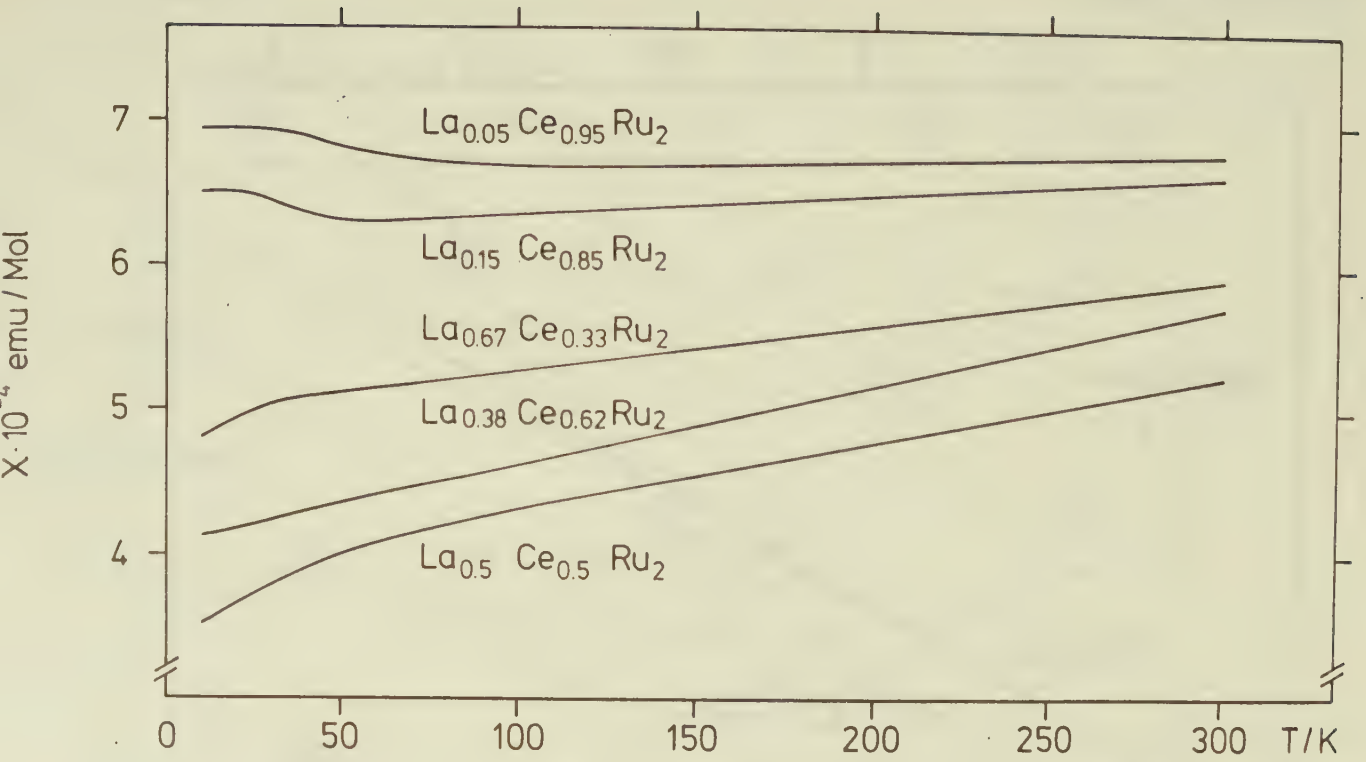

$La_{0.05}Ce_{0.95}Ru_2$
$La_{0.15}Ce_{0.85}Ru_2$
$La_{0.67}Ce_{0.33}Ru_2$
$La_{0.38}Ce_{0.62}Ru_2$
$La_{0.5}Ce_{0.5}Ru_2$
7
6
5
4
0
50
100
150
200
250
300
T/K
$X \cdot 10^{-4}$ emu / Mol

Abb. 3

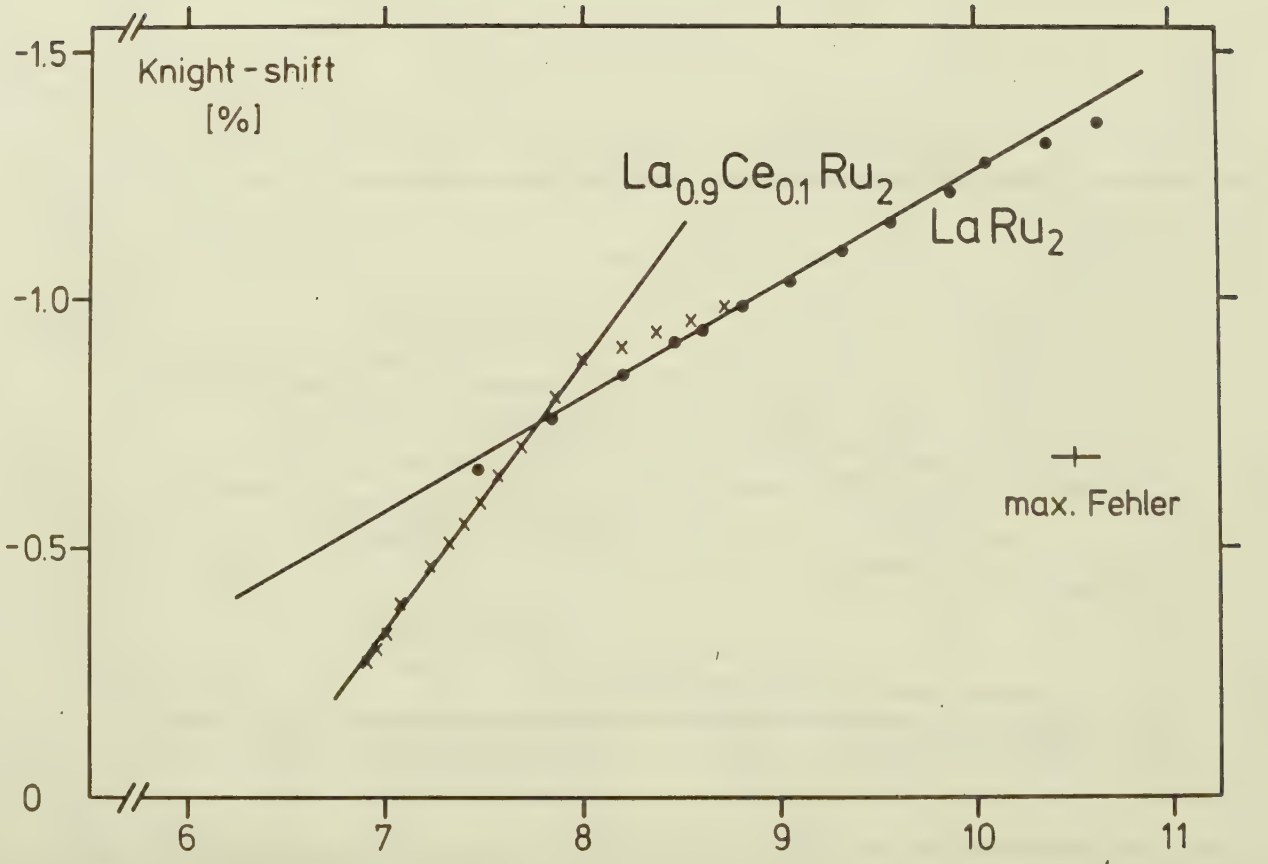

Knight - shift
[%]
-1.5
-1.0
-0.5
0
$La_{0.9}Ce_{0.1}Ru_2$
$LaRu_2$
max. Fehler
6
7
8
9
10
11
$X \cdot 10^{-4}$ emu/Mol

Abb. 4

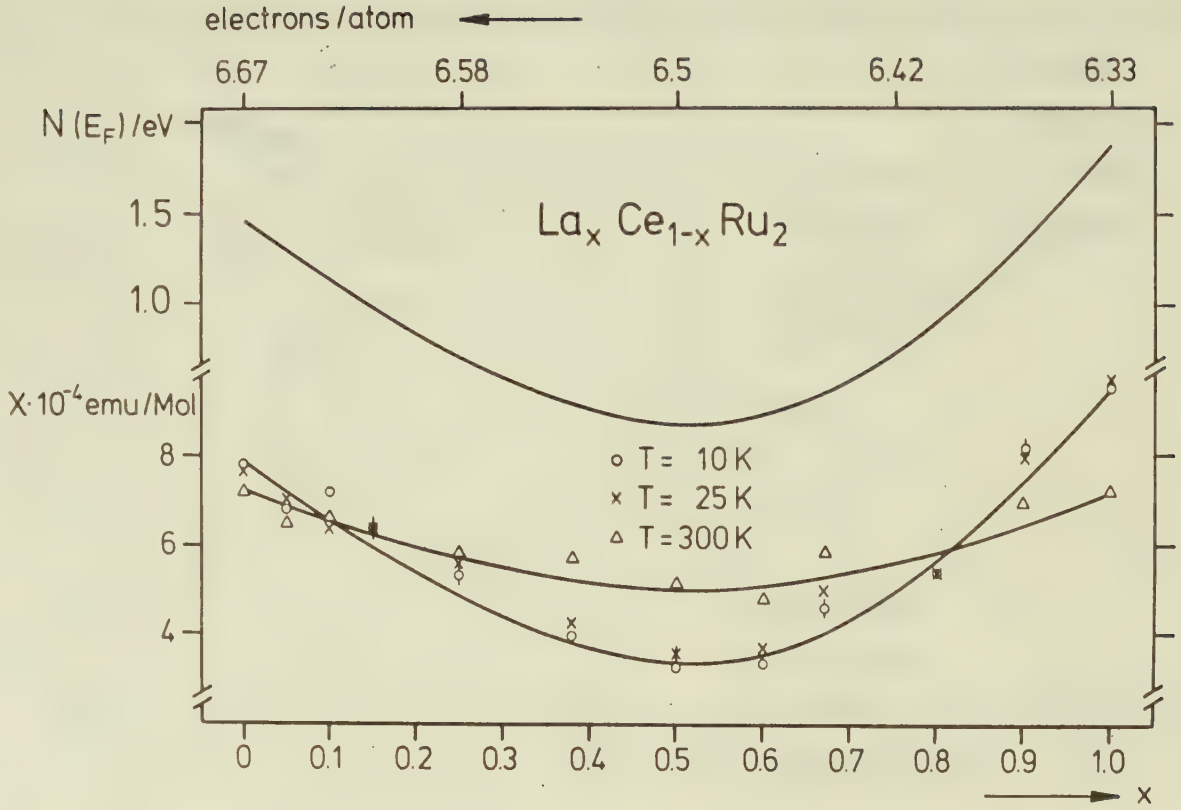

electrons / atom
6.67
6.58
6.5
6.42
6.33
N (E_F) / eV
1.5
1.0
La_x Ce_1-x Ru_2
X · 10^-4 emu / Mol
8
6
4
o T = 10 K
× T = 25 K
△ T = 300 K
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x

Abb. 5

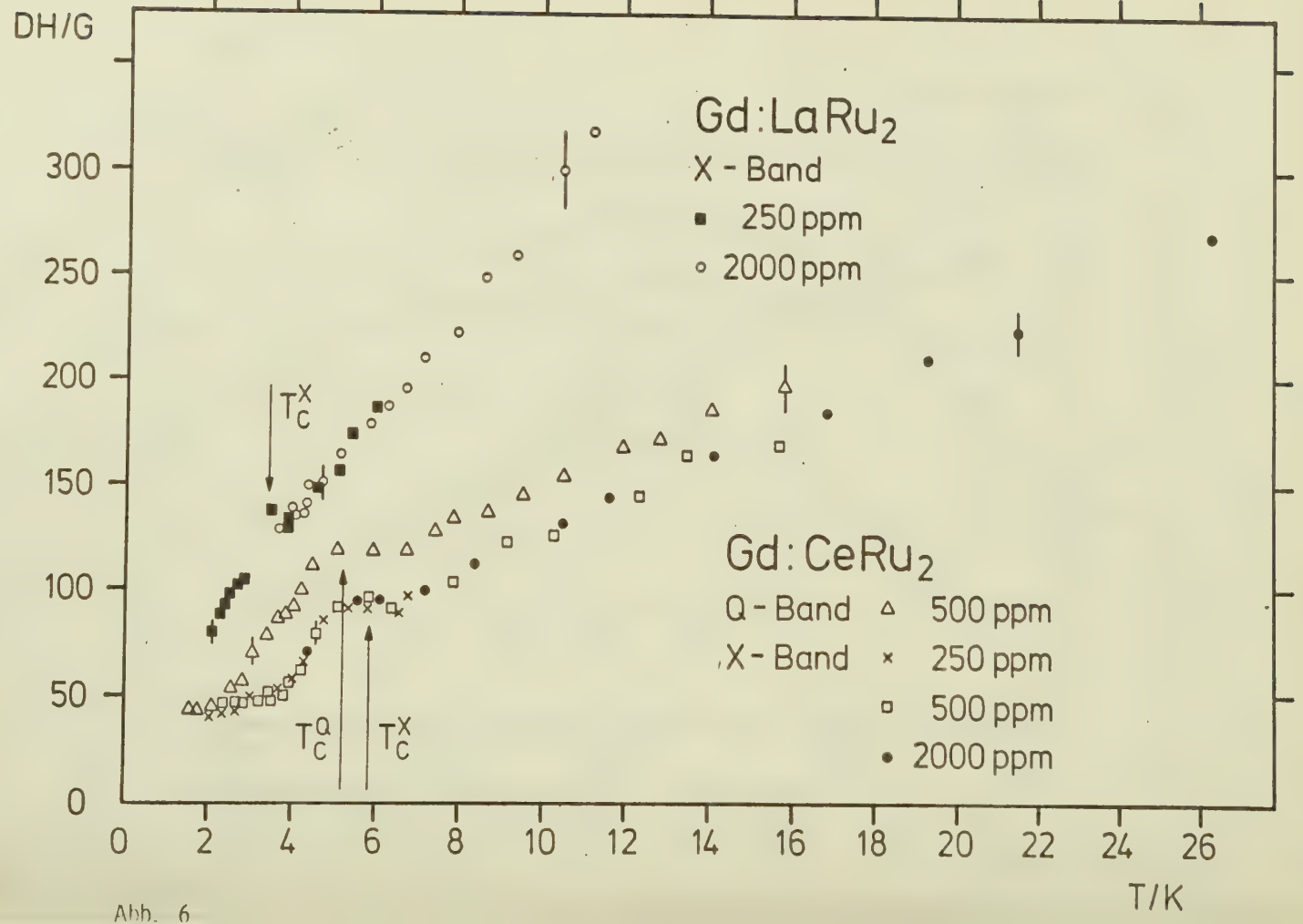

DH/G
300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
T/K
Gd:LaRu2
X - Band
250 ppm
2000 ppm
Gd:CeRu2
Q - Band
X - Band
500 ppm
250 ppm
500 ppm
2000 ppm
T_C^X
T_C^Q
T_C^X

Abb. 6

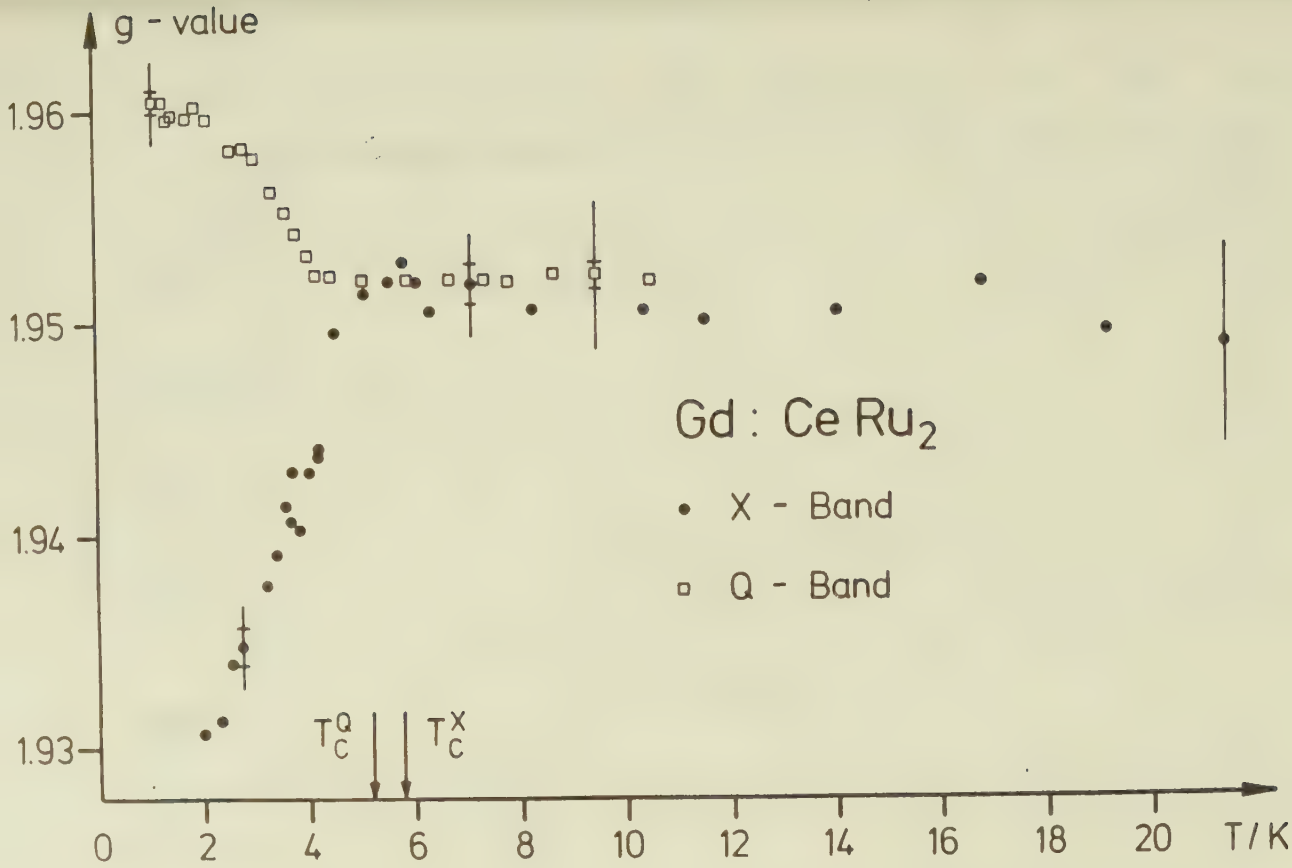

g - value
1.96
1.95
1.94
1.93
Gd : Ce Ru2
X - Band
Q - Band
TCQ
TCX
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
T / K

Abb. 7

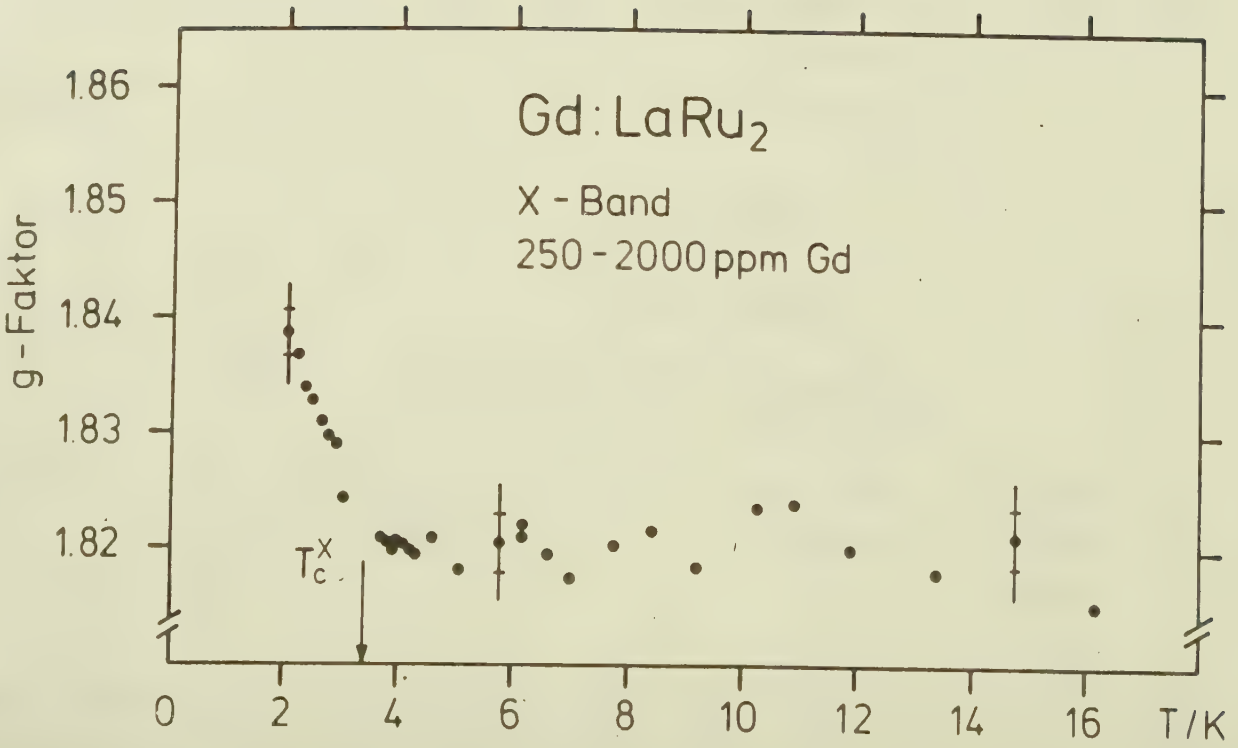

Gd:LaRu2
X - Band
250 - 2000 ppm Gd
g-Faktor
1.86
1.85
1.84
1.83
1.82
T_c^X
0
2
4
6
8
10
12
14
16
T/K

Abb. 8

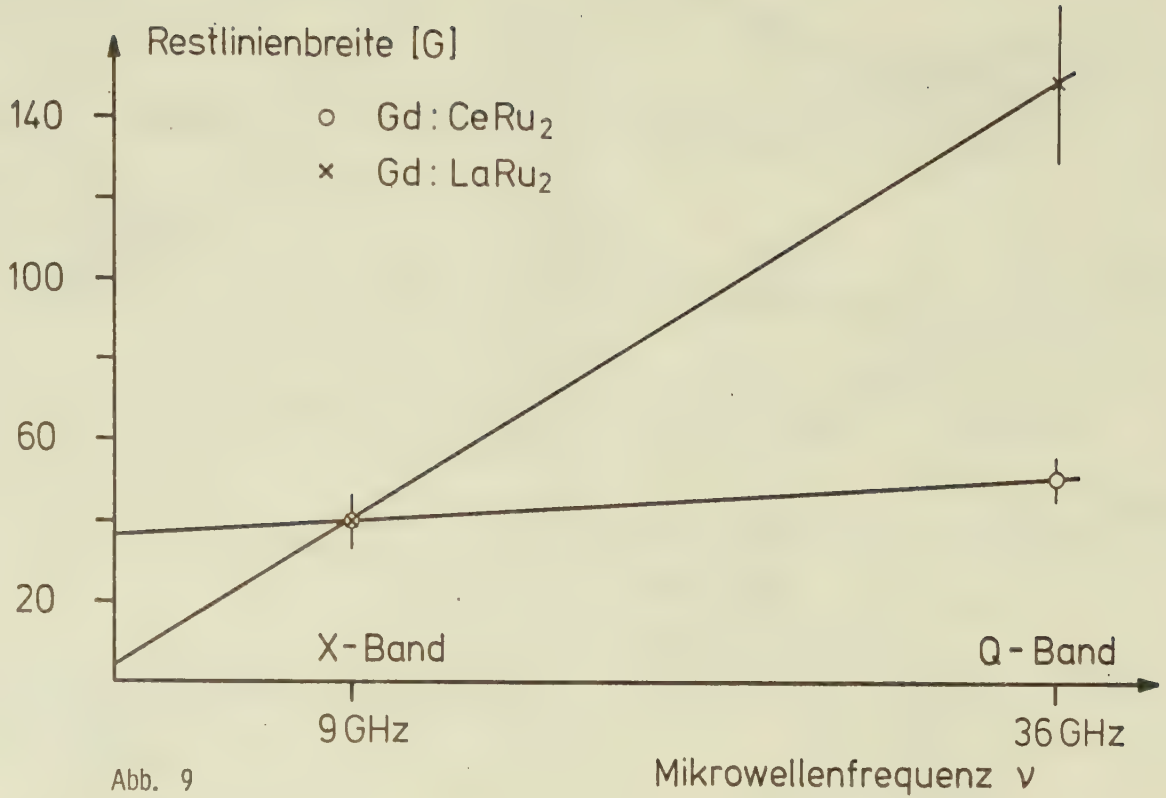

Restlinienbreite [G]
140
100
60
20
Gd : CeRu2
Gd : LaRu2
X-Band
Q-Band
9 GHz
36 GHz
Mikrowellenfrequenz ν

Abb. 9

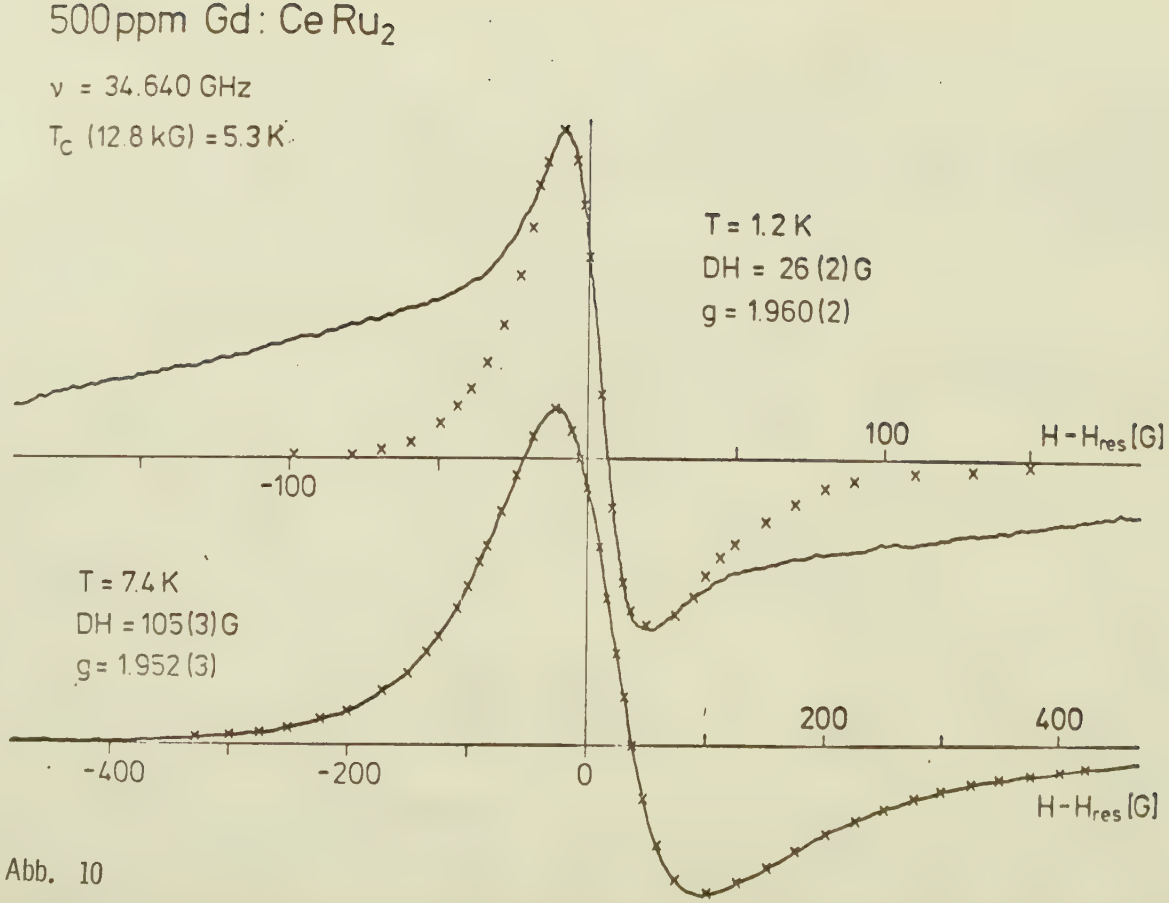

500 ppm Gd : Ce Ru2
ν = 34.640 GHz
Tc (12.8 kG) = 5.3 K
T = 1.2 K
DH = 26 (2) G
g = 1.960 (2)
100
H - Hres [G]
-100
T = 7.4 K
DH = 105 (3) G
g = 1.952 (3)
200
400
-400
-200
0
H - Hres [G]

Abb. 10

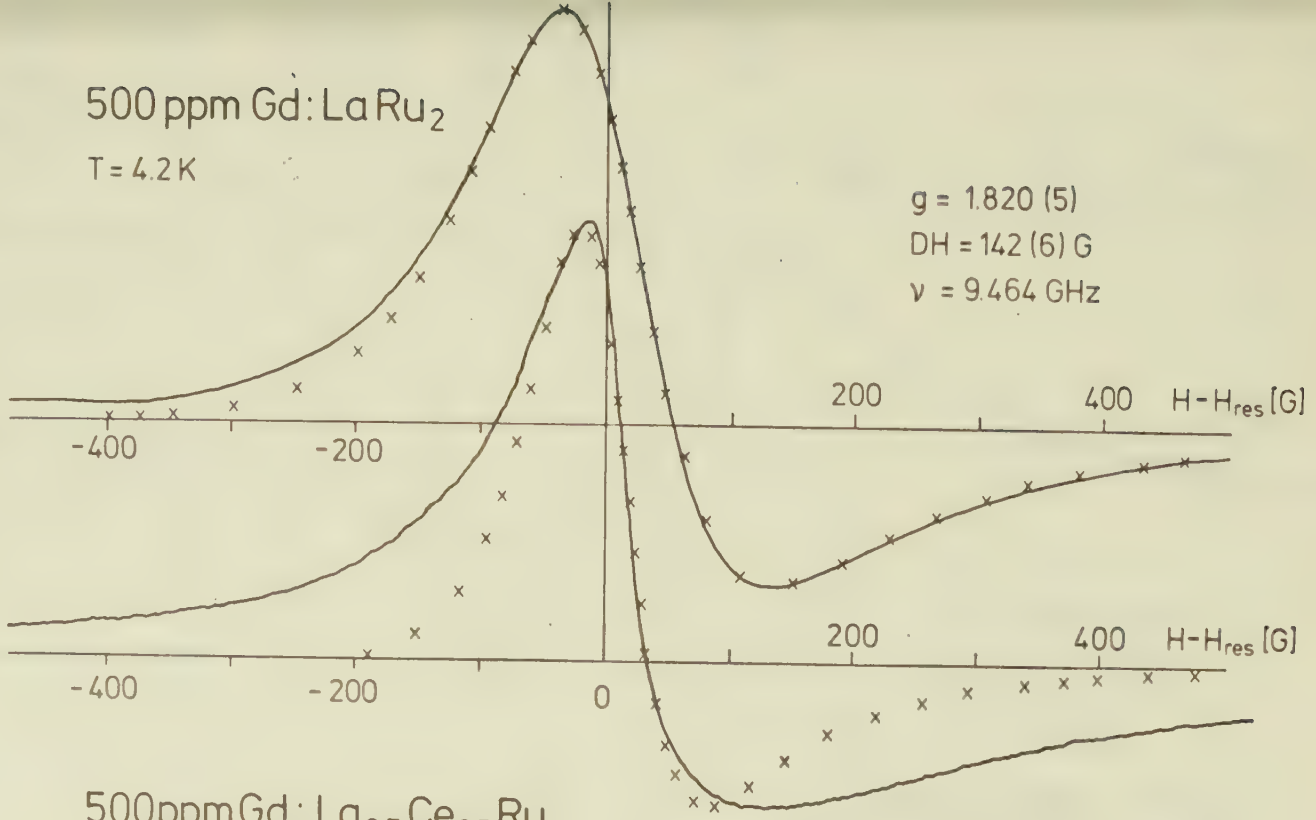

500 ppm Gd : La Ru2
T = 4.2 K
g = 1.820 (5)
DH = 142 (6) G
ν = 9.464 GHz
-400
-200
200
400
H-Hres [G]
500 ppm Gd : La0.5 Ce0.5 Ru2
T = 5.6 K
g = 1.955 (6)
DH = 105 (5) G
ν = 9.437 GHz
-400
-200
0
200
400
H-Hres [G]

Abb. 11

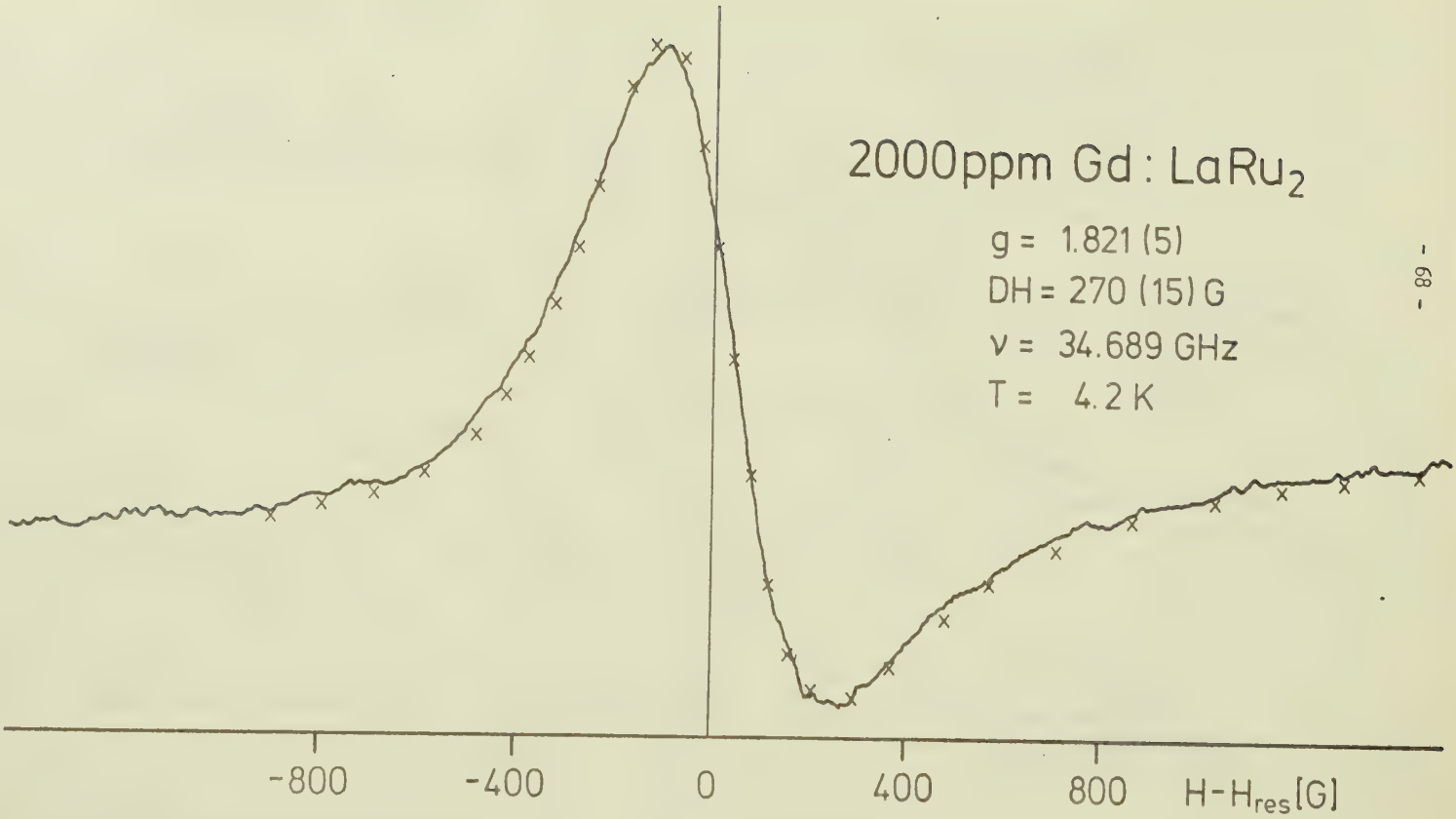
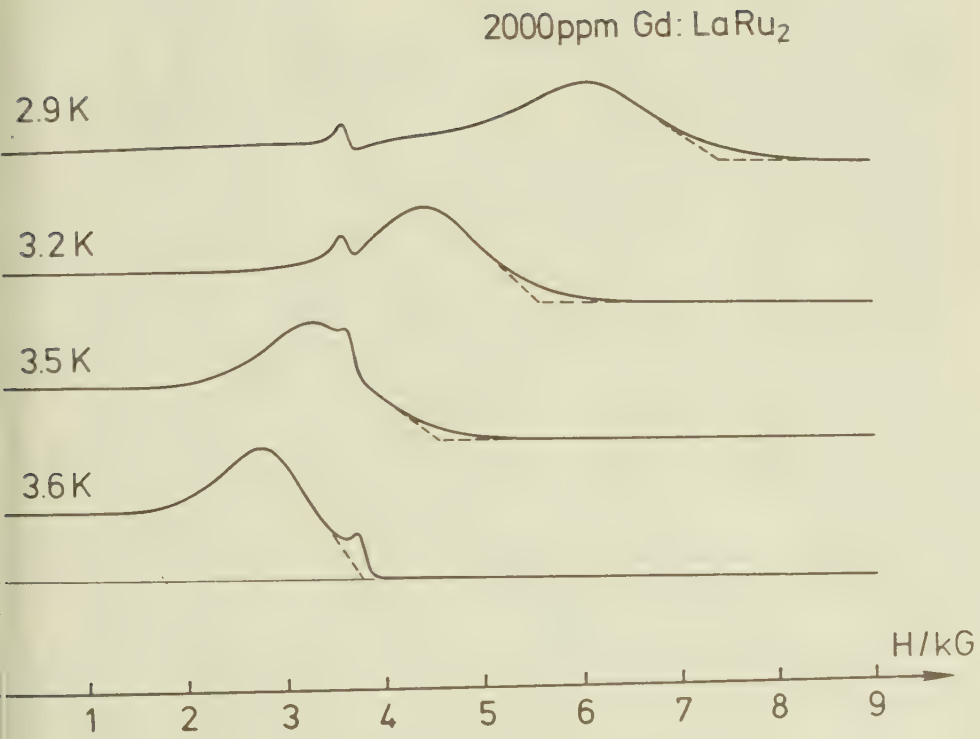

2000ppm Gd : LaRu2
g = 1.821 (5)
DH = 270 (15) G
ν = 34.689 GHz
T = 4.2 K
-800
-400
0
400
800
H-Hres[G]

Abb. 12



bb. 13

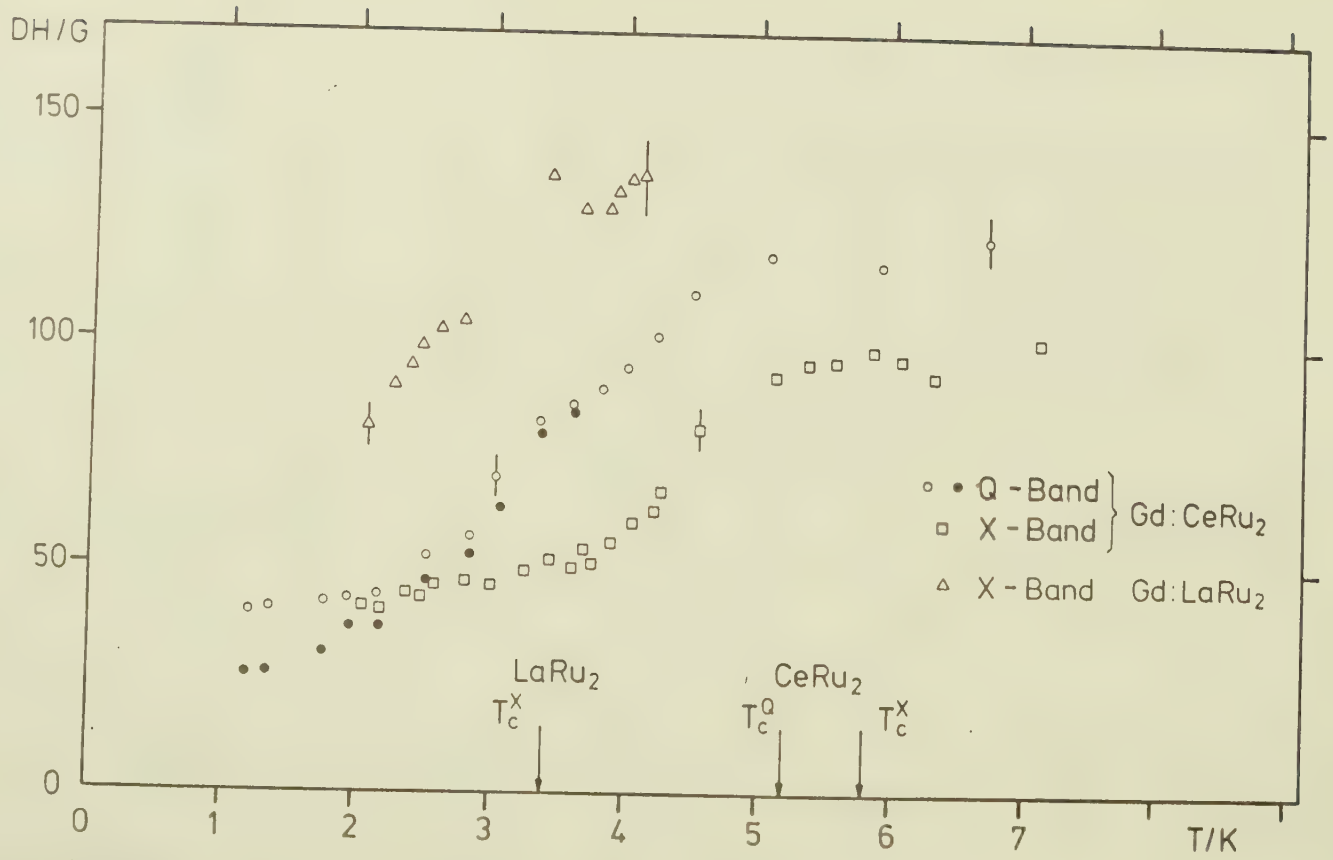

DH/G
150
100
50
0
0
1
2
3
4
5
6
7
T/K
Q - Band
X - Band
Gd:CeRu2
X - Band
Gd:LaRu2
LaRu2
Tc X
CeRu2
Tc Q
Tc X

Abb. 14

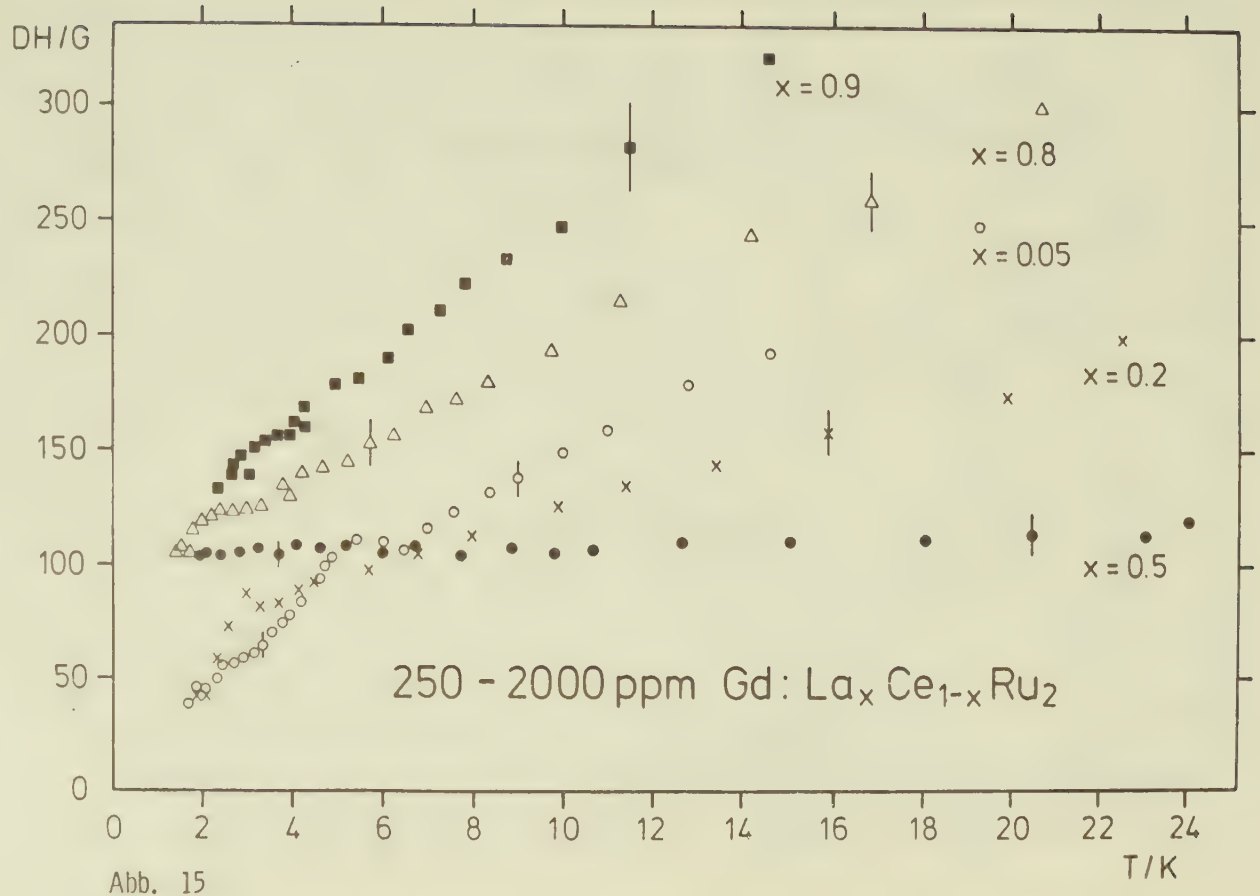

DH/G
300
250
200
150
100
50
0
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
T/K
x = 0.9
x = 0.8
x = 0.05
x = 0.2
x = 0.5
250 - 2000 ppm Gd : La$_x$ Ce$_{1-x}$ Ru$_2$

Abb. 15

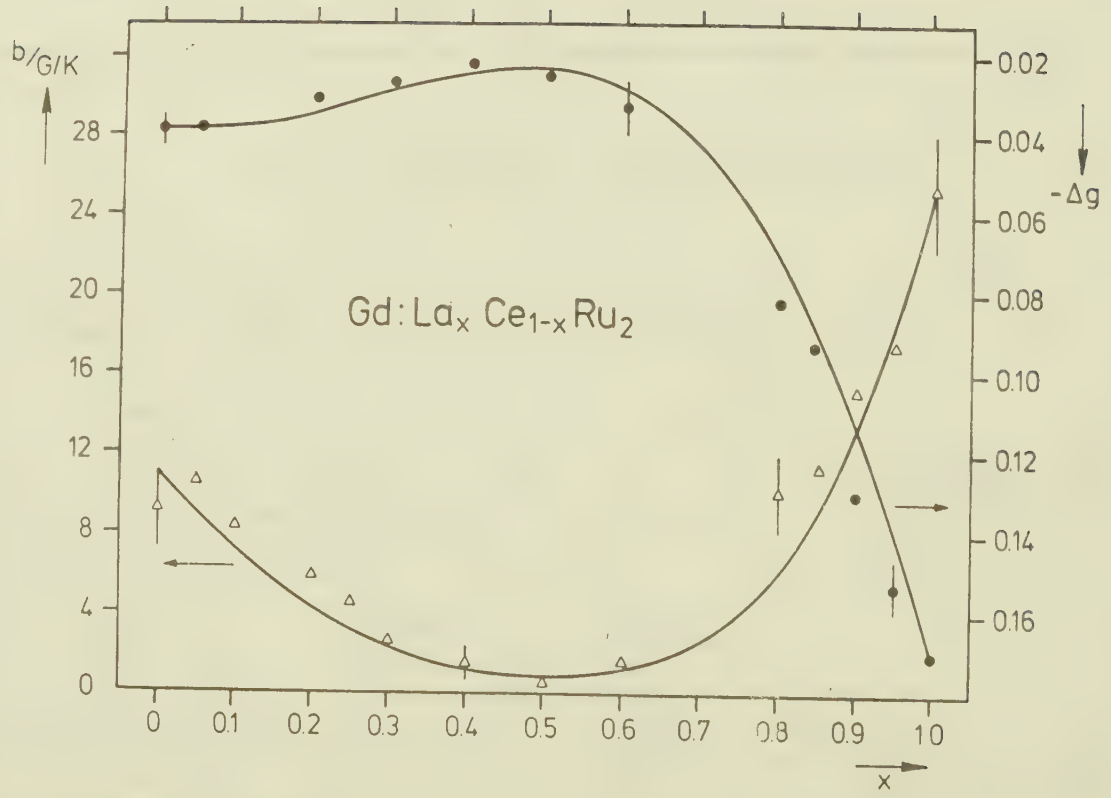

b/G/K
28
24
20
16
12
8
4
0
0.02
0.04
-Δg
0.06
0.08
0.10
0.12
0.14
0.16
Gd: La$_x$ Ce$_{1-x}$ Ru$_2$
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x

Abb. 16

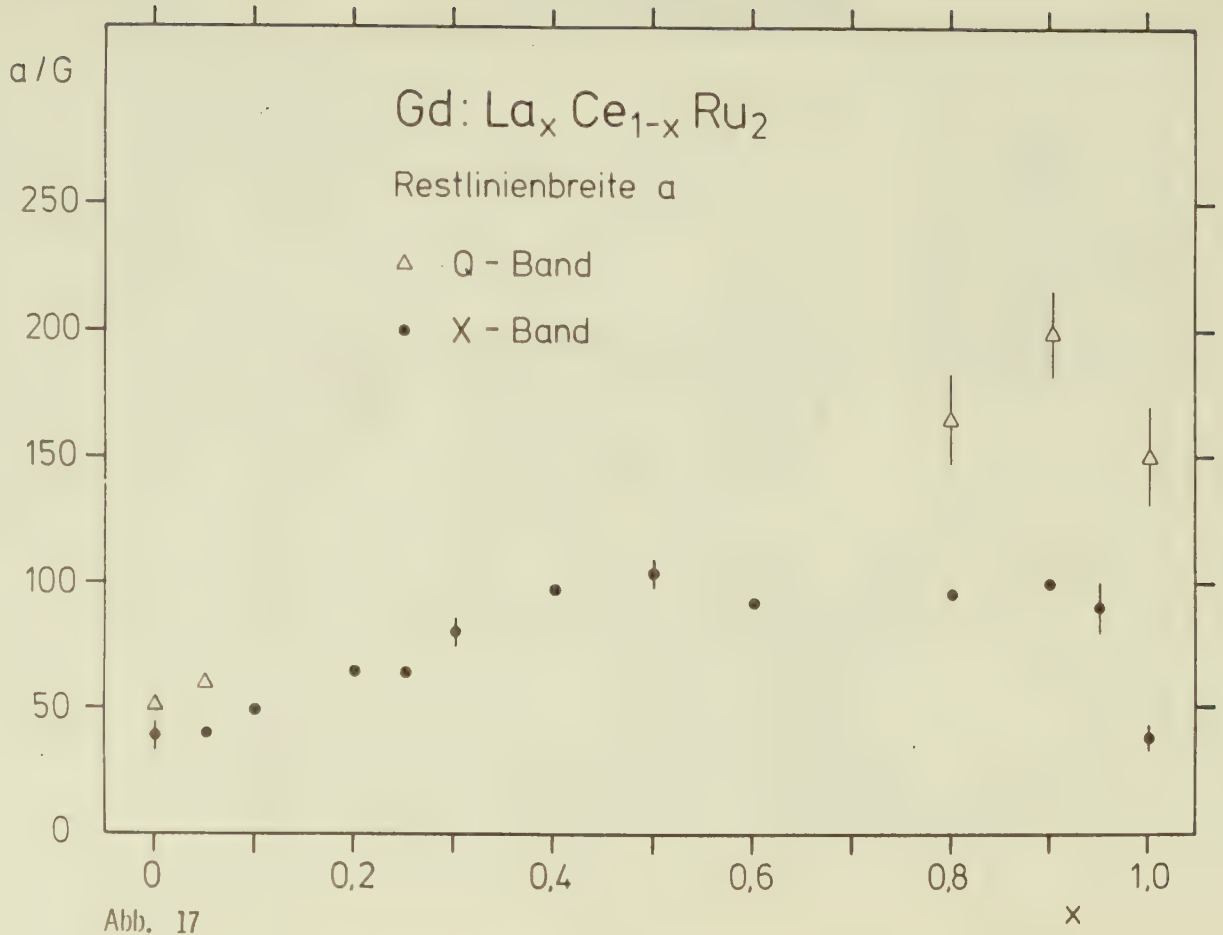

a / G
Gd: La$_x$ Ce$_{1-x}$ Ru$_2$
Restlinienbreite a
Q - Band
X - Band
250
200
150
100
50
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1,0
x

Abb. 17

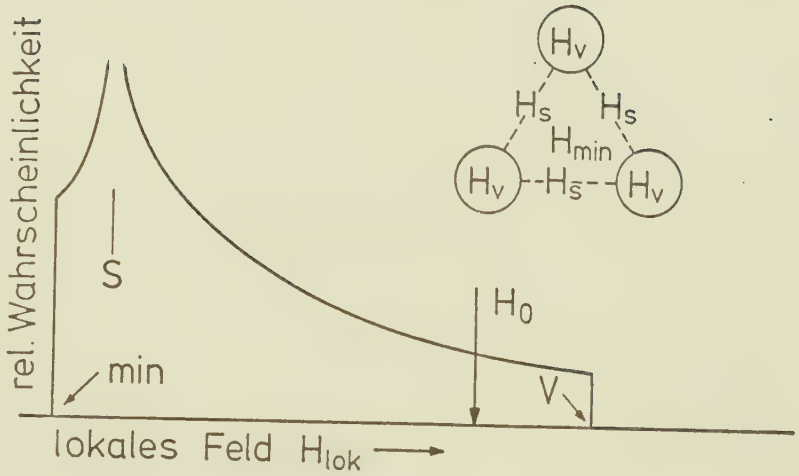
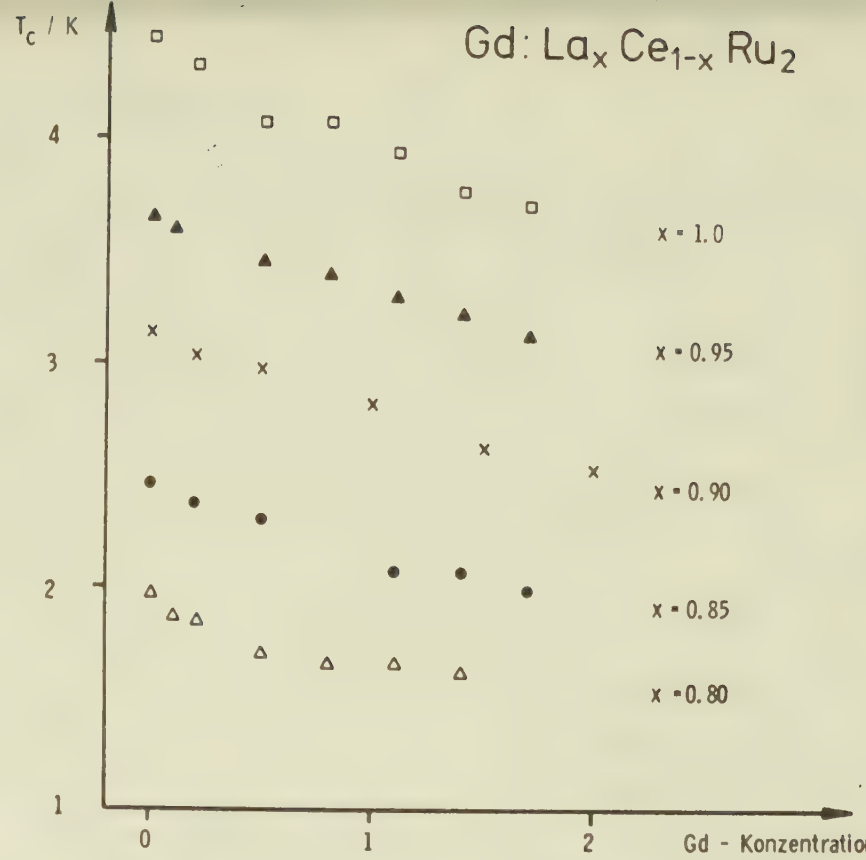

rel. Wahrscheinlichkeit
S
min
H_0
V
lokales Feld H_{lok}
H_v
H_s
H_s
H_{min}
H_v
H_s
H_v

Abb. 18



x	$\frac{dT_c}{dc} / \frac{K}{\%}$
1.0	0.46 ± 0.05
0.95	0.29 ± 0.05
0.90	0.29 ± 0.05
0.85	0.26 ± 0.05
0.80	0.22 ± 0.05

Abb. 19

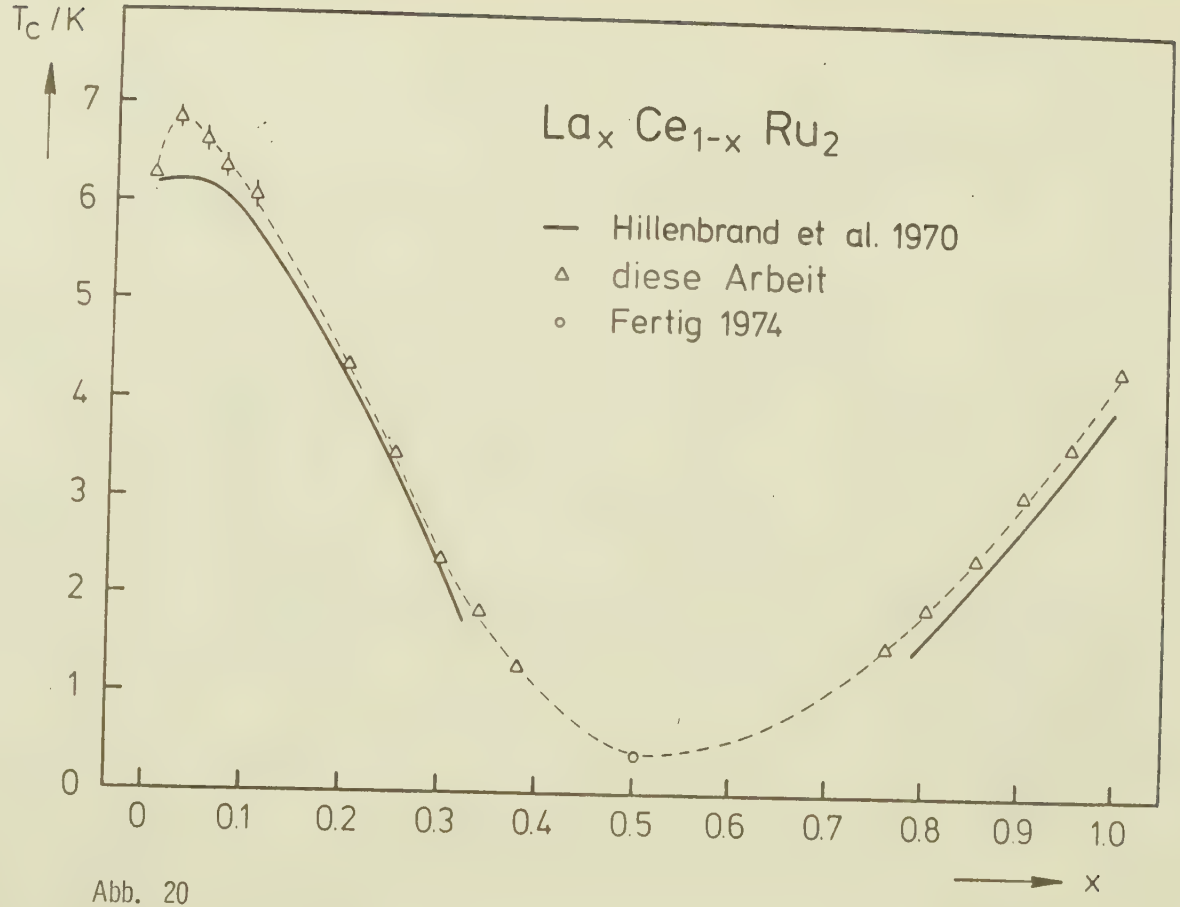

T_c /K
7
6
5
4
3
2
1
0
$La_x Ce_{1-x} Ru_2$
Hillenbrand et al. 1970
diese Arbeit
Fertig 1974
0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
x

Abb. 20

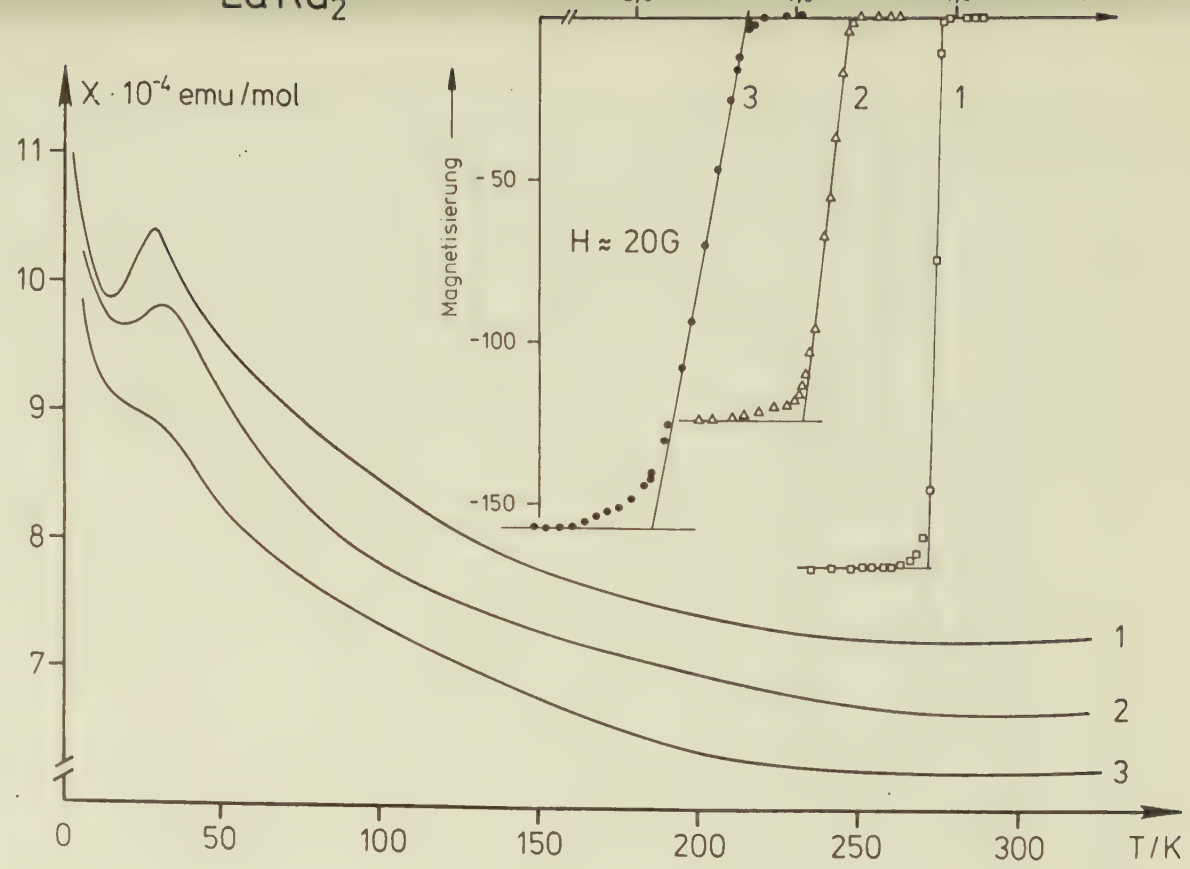

$LaNa_2$
X · 10^{-4} emu / mol
11
10
9
8
7
0
50
100
150
200
250
300
T/K
1
2
3
Magnetisierung
-50
-100
-150
H ≈ 20G
3
2
1

Abb. 21

Anhang 1

Supraleitungssprungtemperatur T_c von $La_xCe_{1-x}Ru_2$.

Der Verlauf von T_c als Funktion der La-Konzentration x ist für das System $La_xCe_{1-x}Ru_2$ in Abb. 20 dargestellt. Die Fehlerbalken beziehen sich auf die Breite δT_c des Übergangs von der Normal- zur Supraleitung (Definition von δT_c siehe unten). Dort, wo keine Fehler angegeben sind, liegt δT_c zwischen 0.03K und 0.06K. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt oberhalb von 4.2K etwa ±0.1K. Unter 4.2K wurden die Temperaturen über den Helium Dampfdruck gemessen. Der maximale Fehler beträgt hier ca. 0.03K.

Für reines $CeRu_2$ ist T_c = 6.25K ±0.1K und δT_c = 0.06K. Substituiert man 2.5% Ce durch La, so steigt T_c auf 6.85K ± 0.1K an. Weitere Zugabe von La läßt die Sprungtemperatur wieder abnehmen. Aus einer Messung von Fertig (Fer 74) an einer unserer Proben schließen wir, daß T_c bei etwa 50% La-Konzentration ein Minimum erreicht. Wie dieser Meßpunkt zeigt, trifft die Annahme, daß zwischen x=0.4 und x=0.6 keine Supraleitung mehr auftritt (Hil 70),

---

δT_c ist gegeben durch die Temperaturänderung zwischen 10% und 90% der gesamten Magnetisierungsänderung der Probe beim Übergang von der Normalleitung zur Supraleitung.

nicht zu. Wird der La-Anteil des Systems weiter erhöht, so steigt die Sprungtemperatur wieder an.
Für reines $LaRu_2$ ist T_c = 4.45K ±0.1K und δT_c = 0.03K. Dieser Wert liegt höher als alle bisher bekannten Angaben (siehe Tabelle I). Eine Überhöhung von T_c für $LaRu_2$ durch geringe $CeRu_2$ Dotierung konnte nicht nachgewiesen werden.

Die in Abb. 20 gezeigte Abhängigkeit der Sprungtemperatur des Systems $La_xCe_{1-x}Ru_2$ von der La-Konzentration x sollte sich mit der BCS-Gleichung (Gla 69)

$$T_c = 1.14\Theta \exp(-1/N(E_F)V^+) \qquad (24)$$

beschreiben lassen, wenn man annimmt, daß die Änderung von T_c nur durch die Änderung der Zustandsdichte (Abb. 5) im Mischsystem verursacht wird. Θ ist die Debye-Temperatur des Systems. Da Θ im Vergleich zum Exponenten $(N(E_F)V^+)^{-1}$ nur geringen Einfluß auf T_c hat, kann man näherungsweise den Wert von $CeRu_2$ Θ = 147K für die gesamte Mischreihe verwenden. V^+ gibt den Coulomb-und Phononenanteil der Elektron-Elektron Wechselwirkung an (Gla 69).

Mit den bekannten Größen T_c, Θ und $N(E_F)$ ergibt sich für $CeRu_2$ $V^+ \approx 0.2$ eV·Spin. Setzt man jetzt V^+ = constant für alle La-Konzentrationen, so läßt sich mit der BCS-Gleichung die Sprungtemperatur als Funktion der Zustandsdichte für das System $La_xCe_{1-x}Ru_2$ berechnen. Die Übereinstimmung der so ermittelten Werte mit dem Experiment ist sehr schlecht. Die maximale Abweichung findet man für $La_{0.5}Ce_{0.5}Ru_2$. Hier sind T_c^{exper} = 0.45K und $T_c^{errechn} \approx 10^{-3}$K.

Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment erhält man für dieses Beispiel mit $V^+ \approx 0.4$.
Bei der Substitution des vierwertigen Ce durch das dreiwertige La wird also nicht nur die Zustandsdichte $N(E_F)$ von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ beeinflußt, sondern die Änderung der Ladungsträgerkonzentration wirkt sich auch auf V^+ aus. Es zeigt sich also, daß es die BCS-Formel nicht erlaubt, den Verlauf der Sprungtemperatur T_c in Abhängigkeit vom Legierungsverhältnis zu berechnen, wenn keine genauen Angaben über V^+ verfügbar sind.

Bei der Durchmischung des Systems wird die Sprungtemperatur außer durch die Änderung der Leitungselektronenkonzentration auch noch durch die verschiedenen Ionenradien der beiden Legierungspartner Ce und La beeinflußt.

Der Ionenradius von La^{3+} ist um ca. 20% größer als der von Ce^{4+} (D'An 67). Ersetzt man ein Ion durch das andere, so führt dies zu inneren Verzerrungen des Kristallgitters. Um allein die Wirkung von Gitterfehlern auf die Sprungtemperatur von $CeRu_2$ und $LaRu_2$ messen zu können, müssen Änderungen der Zustandsdichte vermieden werden. Nehmen wir an, daß dies näherungsweise erfüllt wird, wenn man in den intermetallischen Verbindungen nur wenige Atomprozente Ce(La) durch das jeweilige andere Metall ersetzt, so zeigen die Meßergebnisse in Abb. 20, daß T_c von $CeRu_2$ ansteigt, während T_c von $LaRu_2$ fällt. Die Annahme, daß dieses Sprungpunktsverhalten

durch Verzerrungen der Gitterzellen verursacht wird, bestätigen Druckexperimente von (She 74) an unseren Proben. Durch Anlegen eines äußeren Drucks wird der Sprungpunkt von $CeRu_2$ um $0.2 \cdot 10^{-5} \frac{K}{bar}$ erhöht, während er bei $LaRu_2$ um $0.9 \cdot 10^{-5} \frac{K}{bar}$ absinkt.

Aus diesen Zahlen läßt sich abschätzen, daß die Wirkung von 1% $LaRu_2$ im $CeRu_2$-Gitter einen äußeren Druck $1.2 \cdot 10^5$ bar entspricht. Bei $LaRu_2$ sind dagegen nur $0.2 \cdot 10^5$ bar erforderlich, um den gleichen Einfluß auf das Kristallgitter zu erzielen, wie mit 1% $CeRu_2$-Dotierung.

Anhang 2

Probenpräparation und Kontrolle der Probenqualität

a) Probenpräparation

$CeRu_2$ und $LaRu_2$ sowie ihre Mischphase $La_xCe_{1-x}Ru_2$ kristallisieren in der kubischen Laves Phase vom $MgCu_2$ - Typ (C15-Struktur) (Com 59). Die Präparation dieser intermetallischen Verbindungen und ihrer pseudobinären Legierung $La_xCe_{1-x}Ru_2$ wird ausführlich von Wilhelm et al. (Wil 70; Wil 71) beschrieben. Das Phasendiagramm des Systems Ce-Ru findet sich bei (Obr 62).-

In der Anfangsphase dieser Arbeit bestand die Möglichkeit, das Herstellungsverfahren im Forschungslabor Supraleiterentwicklung der Siemens AG Erlangen bei Dr. M. Wilhelm zu erlernen und auch die Proben dort herzustellen. Hieran durchgeführte ESR-Experimente sind in (Eng 73) veröffentlicht.
Die ESR-Restlinienbreiten a dieser Proben betragen im X-Band 100-140 G. Um vor allem die Genauigkeit der Ergebnisse für kleine Gd-Konzentrationen zu verbessern, war es wichtig, die Restlinienbreite zu reduzieren, d.h. das Signal-Rauschverhältnis zu vergrößern. Wie schon in Kapitel V beschrieben, ist aber die Restlinienbreite a stark von der Homogenität und Sauberkeit der Proben abhängig. Es galt also, die Probenqualität zu verbessern. Hier boten sich zwei Möglichkeiten an.

1) Verwendung reinerer Ausgangssubstanzen
2) Verbesserung der Schmelzbedingungen, d.h. höhere Vacua, spezielle Schutzgasreinigung und technische Verbesserung der Schmelzöfen.

Als Ausgangssubstanzen wurden 4N5 La und Ce sowie 3N Gd (Rare Earth Products Limited/England) und 3N Ru (W.C. Heraeus GmbH/Hanau) verwendet. Im Gd enthaltene Verunreinigungen spielen keine wesentliche Rolle, da die zur ESR verwandten Proben nur bis maximal 3000 ppm Gd (bezogen auf Ce bzw. La Plätze) enthielten.

Störende Verschmutzungen rühren im wesentlichen von dem nur 3N reinen Ru her. Eine spektralanalytische Untersuchung von (Wil 73) zeigt, daß etwa 160±80 ppm Fe und 120±60 ppm Si im Ru enthalten sind. Da das am meisten störende Fe sehr gut im Ru-Gitter einbaut und außerdem die Schmelztemperatur von Ru (2500^{o}) sehr hoch liegt, ist eine Nachreinigung sehr schwierig, und es wurde darauf verzichtet. Während der Durchführung dieser Arbeit ist es uns nicht gelungen, Ru besserer Qualität zu erwerben. Unter dem obigen Gesichtspunkt scheint die Reinheit von La und Ce völlig ausreichend.

In Erlangen wurde in Graphittiegeln gesintertes Ru-Pulver zur Probenherstellung verwendet. Bei der Präparation in unserem Labor erwieses sich als vorteilhaft, zu Pillen gepreßtes Ru-Pulver unter ölfreiem Vacuum bei etwa 10^{-4} Torr erst zu sintern und dann mehrmals umzuschmelzen. Dies wurde auf einem

wassergekühlten Kupferschiff mit Hochfrequenzheizung durchgeführt, um vom Graphittiegel herrührende Kohlenstoffeinschlüsse in den Proben zu vermeiden. Beim Sintern wird die Probe entgast und beim anschließenden Schmelzen werden Schlacken aus der Probe herausgeschleudert oder verdampfen und schlagen an der Rezipientenwand nieder. Die so erschmolzenen Ru-Proben hatten eine völlig schlackenfreie, silberglänzende Oberfläche.

Ein Nachteil der Erlanger Präparationstechnik ist die Verwendung von Öl betriebenen Rotationspumpen. Hiermit lassen sich nur Vacua von 10^{-1} - 10^{-2} Torr erzielen, und außerdem kann Öldampf in den Rezipienten diffundieren, der eine zusätzliche Verunreinigung der Proben verursacht.

Die Verwendung von Schutzgas der Qualität Argon reinst scheint aus dem gleichen Grund nicht ausreichend.

Ausführliche Untersuchungen, die hauptsächlich von Dipl.-Phys. G. Koopmann durchgeführt wurden, haben gezeigt, daß sich die Probenqualität wesentlich verbessern läßt, wenn man ölfreie Kryo-Adsorptionspumpen (Ultek, 10^{-4}-10^{-5} Torr Enddruck) verwendet und das Schutzgas Argon mit einem He/Ar Purifier (BOC/ England; Gesamtverunreinigung des Ar <1 ppm) nachreinigt.

Oberflächenverunreinigungen von La und Ce wurden durch Feilen und Ätzen (Ätzlösungen siehe Wil 71) entfernt. Die Proben wurden auf einem polierten, wassergekühlten Kupferteller in einem Lichtbogenofen erschmolzen. (Eine ausführliche Beschreibung des Lichtbogenofens und des Vacuumsystems wird in der in Vorbereitung

befindlichen Dissertation von Dipl-Phys. G. Koopmann gegeben). Vor jedem Schmelzvorgang wurde der Rezipient 5-6mal mit Ar gespült und anschließend 2 Stunden evakuiert. Das gewünschte stöchiometrische Verhältnis von La, Ce und Gd wurde unter 400 Torr Ar mehrmals umgeschmolzen. Um Homogenität zu gewährleisten, überstieg die Probenmenge hierbei nie 400 mg. Die so erhaltenen Metallkügelchen hatten eine metallisch glänzende Oberfläche. Die Schmelzverluste lagen im allgemeinen unter der Wägegenauigkeit.

Bei der anschließenden Herstellung der intermetallischen Verbindungen wurden Gesamtprobenmengen von 100 mg nicht überschritten,um Einschlüsse von ungelöstem Ru zu vermeiden.

Die Verwendung von kompakten Ru-Bröckchen hat gegenüber pulverförmigem oder gesintertem Ru neben den schon geschilderten Gründen den Vorteil, daß die Schmelzverluste kleiner gehalten werden können. Ru-Pulver wird bei der exothermen Verbindungsbildung sehr leicht aus dem Schmelztiegel geschleudert. Die Verluste betrugen hier ca. 1000-500 ppm gegenüber ca. 3000 ppm bei der Verwendung von gesintertem Ru-Pulver. Die Proben wurden zuerst bei ca. 10 A zusammengeschmolzen und dann zur Homogenisierung mit 30A - 50A 5mal umgeschmolzen. Abschließend wurden sie mit ca. 50A kurz umgeschmolzen und dann abgeschreckt. Die Metallkügelchen hatten eine silberglänzende, rauhe Oberfläche ohne Schlackereste.

Das Lichtbogenschmelzen hat gegenüber Hochfrequenzheizung den Vorteil, daß sehr viel schneller Temperaturen über 2500°C erreicht werden können. Vor dem Abschrecken ist es wichtig, die Schmelze auf die erforderliche Temperatur T=1800°C aufzuheizen, bevor die flüssige Probe guten Wärmekontakt zum Kupfertiegel gefunden hat. Ein möglichst kleiner Temperaturgradient in der Probe verhindert Inhomogenitäten. Die kleine Probenmenge von ca. 100mg und guter Wärmekontakt zum Schmelzteller gewährleisten nach Abschalten des Lichtbogens eine hohe Abschreckgeschwindigkeit. Hierdurch wird Schwerkraftsteigerung vermieden, und es bildet sich ein sehr feinkristallines Abschreckgefüge aus. Nur so kann gewährleistet werden, daß beim anschließenden Tempern die peritektische Verbindungsbildung vervollständigt wird. Die Proben wurden hierzu in vorgeglühte Tantalfolien gewickelt und unter 200 Torr Ar 24 Stunden bei ca. 1300°C geglüht. Da diese intermetallischen Verbindungen äußerst spröde sind, konnten die Proben für die ESR-Messungen in einem Achat-Mörser unter Alkohol oder Aceton pulverisiert werden.

Mit dem beschriebenen Präparationsverfahren konnten die ESR-Restlinienbreiten bis zu einem Faktor 3 gegenüber den Erlanger Proben reduziert werden, was die Genauigkeit der Daten wesentlich gesteigert hat. Für die Messungen wurden nur Proben mit einwandfrei glänzender Oberfläche verwendet.
Alle Konzentrationsangaben in dieser Arbeit beziehen sich auf die eingewogenen stöchiometrischen Mengen.

b) Kontrolle der Probenqualität

Eine sehr genaue und auch einfache Möglichkeit, die Qualität der Proben zu überprüfen, war die Messung der Supraleitungssprungtemperatur T_c und die Sprungbreite δT_c, denn Inhomgenität und Fremdatome verbreitern δT_c durch Variation von T_c innerhalb der Probe.

Mit dieser Methode ist man in der Lage, Verunreinigungen und Gitterfehler nachzuweisen, die aus Debye-Scherrer-Aufnahmen, Mikrosondenmessungen und Schliffbildern nicht mehr ersichtlich sind.

Experimente mit verschiedenen Proben gleicher metallurgischer Zusammensetzung haben gezeigt, daß die ESR-Restlinienbreite a dann am kleinsten ist, wenn auch die Sprungbreite δT_c minimal ist. Die Proben mit dem kleinsten δT_c hatten auch die höchste Sprungtemperatur T_c und Suszeptibilität χ.

Als Beispiel hierfür sollen die in Tabelle VIII und Abb. 21 dargestellten Meßergebnisse für drei verschiedene $LaRu_2$ Proben diskutiert werden.

Die Probe 1 mit der schmalsten Sprungbreite δT_c zeigt gleichzeitig die höchste Sprungtemperatur T_c und die größte Suszeptibilität χ. Bei der Präparation der Proben 2 und 3 wurden die Schmelzbedingungen im Vergleich zu Probe 1 so verschlechtert, daß beim anschließenden Tempern das peritektische Abschreckgefüge nicht vollständig ausheilen konnte.

$LaRu_2$	χ (T) 10^{-4} emu/Mol T = 10 K	T = 50 K	T = 300K	T_c K	δT_c K
1	10.1	9.5	7.3	4.45	$\pm$0.015
2	9.9	9.1	6.7	4.17	$\pm$0.06
3	9.4	8.3	6.2	3.84	$\pm$0.14

Tabelle VIII: Einfluß der Probenqualität auf die Suszeptibilität χ, Supraleitungs-Sprungtemperatur T_c und Sprungbreite δT_c für $LaRu_2$. Die Meßwerte für χ wurden um χ^{dia} korrigiert. Zusammenfassung aus Abb.7.

Dies hat außer Gitterfehlern zur Folge, daß in der intermetallischen Verbindung $LaRu_2$ noch La- und Ru-reiche Phasen vorhanden sind. Da die Suszeptibilität der reinen Elemente ($\chi_{La} \approx 1 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol; $\chi_{Ru} \approx 0.4 \cdot 10^{-4}$ emu/Mol (Lan 62)) sehr viel kleiner ist als die der Verbindung, wird verständlich, daß χ mit abnehmender Probenhomogenität kleiner wird.

Da frühere Suszeptibilitätsmessungen an $LaRu_2$ und $CeRu_2$ (Tabelle I) kleinere Werte als unsere Experimente ergaben, nehmen wir

an, daß die älteren Daten durch Probeninhomogenität verfälscht wurden.

Dies trifft auch auf spezifische Wärmemessunten an $LaRu_2$ von Joseph et al. (Jos 72) zu. Experimente von Hoenig (Hoe 74) mit unseren Proben ergaben $\gamma_{LaRu_2} = 51\ mJ/K^2Mol$, während bei (Jos 72) $\gamma_{LaRu_2} = 41.5\ mJ/K^2Mol$ angegeben wird. Da die spezifische Wärme der reinen Elemente ($\gamma_{La} \approx 10 mJ/K^2Mol$; $\gamma_{Ru} \approx 3 mJ/K^2Mol$ (Gla 69)) sehr viel kleiner als γ_{LaRu_2} ist, nehmen wir auch hier an, daß in den Proben von Joseph et al. noch ungelöste Reste von La und Ru enthalten waren.

Anhang 3

Meßmethoden und Fehlerquellen

a) Meßmethoden

Eine Schwierigkeit bei der Durchführung der Experimente war es, ESR-Linien mit hoher Intensität und gutem Signal-Rauschverhältnis S/N zu erhalten, um eine möglichst genaue Auswertung der Spektren zu ermöglichen.
Durch eine Reduktion der Restlinienbreite a konnte S/N verbessert werden (siehe Anhang 2).
Um die Signalintensität und damit auch S/N zu erhöhen, gab es zwei weitere Möglichkeiten.

1) Erhöhung der Gd-Konzentration.
   Dies ist nur sehr begrenzt möglich, da zu hohe M.I.-Konzentrationen zu magnetischen Ordnungseffekten führen (siehe Kapitel V und (Dav 74)).

2) Vergrößerung der Probenoberfläche

Der Skineffekt begrenzt die Eindringtiefe der Mikrowelle auf wenige μ. Durch die Verwendung von Pulverproben wurde die Oberfläche soweit vergrößert, daß die Signalintensität im Vergleich zu kompakten Proben um einen Faktor 10-50 anstieg.
Mit Messungen des Restwiderstandsverhältnisses von $La_xCe_{1-x}Ru_2$ (Law 74b) und dem spezifischen Widerstand von $LaAl_2$ bei Zimmertemperatur (Gsn 61) wurde die Skintiefe für intermetallische

Verbindungen dieses Typs abgeschätzt. Sie beträgt bei He-Temperaturen und $\nu \approx 10$ GHz etwa 1µ.]

Die Messungen wurden mit einem konventionellen Varian E-Line ESR Spektrometer bei X- (9.5 GHz) und Q-Band (36 GHz) Frequenzen durchgeführt. Für Messungen zwischen 4.2 und 1.2K standen für beide Frequenzen serienmäßige He-Bad-Dewars zur Verfügung. Um durch He-Gasblasen verursachtes Signalrauschen zu verringern, wurden die Resonatoren mit Styropor gefüllt. Die pulverförmigen Proben wurden mit signalfreiem Vacuumfett oder Kerzenwachs vermischt, um eine gleichmäßige Verteilung und elektrische Isolation der einzelnen Partikel zu erreichen und dann im Maximum der magnetischen Hochfrequenzfeldstärke des Resonators angebracht. Das statische Magnetfeld wurde mit selbstgebauten, an den Polkappen befestigten Spulen moduliert. Mit einem zusätzlichen 100 Watt-Verstärker konnten Modulationsfelder bis zu 100G erzeugt werden. In der obigen Meßanordnung ergaben 270 Hz Modulationsfrequenz die kleinsten Störungen durch mechanische Schwingungen des Hohlleitersystems.
Ein Nachteil dieser Meßanordnung ist, daß sich der Resonator im flüssigen Helium befindet, denn Verunreinigungen in den Resonatorwänden und im Helium verursachen Störsignale, die die Messungen erheblich verfälschen können.

Ein Dewar mit einem Kühlfinger, der in die Probenöffnung eines X-Band Rundresonators (Varian Large Access Cylindrical Cavity) geschoben wird, brachte Verbesserung . Der Vorteil hierbei ist, daß der Resonator auf Zimmertemperatur bleibt, während die Probe im Dewar auf He-Temperaturen abgekühlt werden kann. Die Konstruktion eines solchen Fingerdewars wird bei (Hor 63) beschrieben. Der Kühlfinger wurde aus störsignalfreiem Suprasil (W.C. Heraeus-Schott GmbH/Hanau) angefertigt.
Die Pulverproben wurden in einem mit Kerzenwachs gefüllten Suprasilröhrchen auf einer Länge von 2-3 cm verteilt. Um guten thermischen Kontakt mit dem He-Bad zu gewährleisten, wurde ein am Probenhalterstab befindlicher, signalfreier Kupferdraht in das Probenröhrchen geschoben. Mit dieser Anordnung war es möglich, die Probe auch bei kaltem Dewar zu wechseln, was wesentliche Zeitersparnis gegenüber der zuerst geschilderten Meßtechnik brachte.

Für Messungen über 4.2K standen 2 Leybold-Verdampferkryostaten zur Verfügung. Die Modulationsspulen waren direkt an den Resonatorwänden des Mikrowelleneinsatzes befestigt, um Feldabschirmungen und Wirbelstromverluste in den metallischen Dewarwänden sowie mechanische Vibrationen zu vermeiden. Die Temperaturmessung erfolgte mit einem an der Resonatorwand befestigten Kohlewiderstand.

b) Fehlerquellen

Bei der Abschätzung der absoluten Fehler für die Linienbreite DH, den g-Faktor, die Steigung b und die Restlinienbreite a gehen folgende Größen ein.

a) Durch Rauschen und Verschiebungen der Grundlinie verursachte Unsicherheiten in der Linienbreite und dem g-Faktor.

b) Verfälschungen des Linienprofils durch das Untergrundsignal des Resonators.

c) Ungenauigkeit der Temperaturmessung.

Bis 4.2K wurde die Temperatur über den He-Dampfdruck gemessen. Dies ist bei Verwendung von normalen Bad-Dewars eine sehr genaue Methode. Im Kühlfingerdewar können sich hierbei oberhalb 2.17K (λ-Punkt des flüssigen He) Fehler von 0.2K-0.3K ergeben, da die thermische Isolation des Kühlfingers sehr viel schlechter als die des He-Vorratsgefäßes ist. Hierdurch stellt sich ein Temperaturgradient im He Bad ein.
Unterhalb des λ-Punkts wird die Wärmeleitfähigkeit des He ∞, und der vom Dampfdruckthermometer angezeigte Wert gibt die Probentemperatur an.
Eine mögliche Fehlerquelle bei der Temperaturmessung mit Kohlewiderständen im Verdampfer ist die, vom Widerstand nicht wahrgenommene Aufheizung der Probe durch zu hohe Mikrowellenleistung. Dies mußte bei jeder Messung überprüft werden. Hinzu kommt, daß Kohlewiderstände altern, d.h. ihre Temperaturabhän-

gigkeit verändern. Neueichung oder Auswechseln nach ca. drei Monaten verringert diesen Fehler. Magnetfeldabhängigkeiten des Widerstandes spielten bei den hier benötigten Resonanzfeldern keine Rolle. Kontrollmessungen mit einer geeichten GaAs-Diode zeigen, daß die Unsicherheit der Temperaturmessung mit Kohlewiderständen zwischen $\pm 2\%$ und $\pm 5\%$ liegt.

d) Die Genauigkeit des H_o-Feldes und der Mikrowellenfrequenz wurde in regelmäßigen Anständen mit einer Protonenresonanzsonde und einer DPPH-Testprobe ausgemessen. Der Fehler beträgt etwa $\pm 0.3‰$ und spielt damit für die Fehlerangabe der Meßergebnisse keine wesentliche Rolle.

Die Fehlerbalken in den Abbildungen ergeben sich aus einer Abschätzung aller hier aufgeführten Fehlerquellen.

Literaturhinweise

(AbG 61) A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, Sov.Phys. JETP 12, 1243 (1961)

(ABl 70) A. Abragam, B. Beany, Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions, Clarendon Press, Oxford (1970)

(Abr 57) A.A. Abrikosov, Soviet Phys. JETP 5, 1174 (1957)

(Anc 71) L.J. Ancher, N.J. Poulis, L.A.G.M. Wulffers und E.A.P. Diemer, Physica 51, 605 (1971)

(And 59) P.W. Anderson, Phys.Rev.Lett. 3, 325 (1959)

(Bab 74a) K. Baberschke, U. Engel und Q.G. Clark, to be published

(Bab 74b) K. Baberschke, U. Engel und S. Hüfner, Sol.State Comm. 15, 1101 (1974)

(Bab 74c) K. Baberschke, FU Berlin, private Mitteilung

(Bns 73) S.E. Barnes, J. Zitkova-Wilcox , Phys.Rev. B7, 2163 (1973)

(Clg 61) A.M. Clogston, V. Jaccarino, Phys.Rev. 121, 1357 (1961)

(Clg 64) A.M. Clogston, A.C.Gossard, V. Jaccarino und Y. Yafet Rev.Mod.Phys. 36, 170 (1964) und
A.M. Clogston , Phys.Rev. 136, A8 (1964)

(Com 59) V.B. Compton und B.T. Matthias, Acta Cryst. 12, 651 (1959)

(D'An 67) D'Ans, Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, Berlin (1967)

(Dav 73a) D. Davidov, K. Maki, R. Orbach, C. Rettori und E.P. Chock Sol.State Comm. 12, 621 (1973)

(Dav 73b) D. Davidov, C. Rettori, K. Baberschke, E.P. Chock und R. Orbach, Phys.Lett. 45A, 161 (1973)

(Dav 74) D. Davidov, C. Rettori und H.M. Kim, Phys.Rev. B9, 147 (1974)

(Dev 72) R.A.B.Devine, D. Shaltiel, J.M. Moret, J. Ortelli, W. Zingg und M. Peter, Sol. State Comm. 10, 575 (1972)

(Don 69) P. Donzê, Dissertation, Archives des Sciences 22, 667 Genêve (1969)

(Dys 55) F.J. Dyson, Phys.Rev. 98, 349 (1955)

(Eng 71) U. Engel, Diplomarbeit Darmstadt (1971)

(Eng 73) U. Engel, K. Baberschke, G. Koopmann, S. Hüfner und M. Wilhelm, Sol. State Comm. 12, 977 (1973)

(Fei 69) F.D. Feiock. W.R. Johnson, Phys.Rev. 187, 39 (1969)

(Fer 74) W.A. Fertig, La Jolla/USA, private Mitteilung

(Fit 67) W. Fite II. A.G. Redfield, Phys.Rev. 162, 358 (1967)

(Gin 69) D.M. Ginsberg, L.C. Hebel, in: R.D. Parks, Superconductivity Vol.1, S. 193, Marcel Dekker, Inc. New York (1969)

(Gla 69) G. Gladstone, M.A. Jenson, J.R. Schrieffer in: R.D.Parks, Superconductivity Vol.2, S. 665, Marcel Dekker, Inc., New York (1969)

(Gsn 61) K.A. Gschneidner Jr., Rare Earth Alloys, D. Van Nostrand Company Inc., New Jersey (1962)

(Has 59) H. Hasegawa, Progr.Th.Phys. 21, 483 (1959)

(Hil 70) B. Hillenbrand und M. Wilhelm, Phys.Lett. 33A, 61 (1970)

(Hil 71a) B. Hillenbrand, K. Schuster und M. Wilhelm, Z.f.Naturforschung 26a, 1684 (1971)

(Hil 71b) B. Hillenbrand, K. Schuster und M. Wilhelm, Phys.Lett. 36A, 383 (1971)

(Hil 72) B. Hillenbrand und M. Wilhelm, Phys. Lett. 40A, 387 (1972)

(Hoe 74) H.E. Hoenig, Univers. Frankfurt, private Mitteilung

(Hor 63) A.W. Hornig, J.S. Hyde, Mol.Phys. 6, 33 (1963)

(Jos 72) R.R. Joseph, K.A. Gschneidner,Jr. und D.C. Koskimaki, Phys.Rev. B6, 3286 (1972)

(Kit 68) C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, R. Oldenburg Verlag, Wien (1968), S. 727

(Koo 72) G. Koopmann, U. Engel, K. Baberschke und S. Hüfner, Solid State Comm. 11, 1197 (1972)

(Kor 50) J. Korringa, Physica 16, 601 (1950)

(Kun 70) A. Kung, Phys.Rev.Lett. 25, 1006 (1970)

(Lan 62) Landoldt-Börnstein, Magnetische Eigenschaften II, Springer-Verlag, Berlin (1962)

(Law 74a) A.C. Lawson, K. Baberschke und U. Engel, Phys.Lett. 48A 107 (1974), und private Mitteilung von A.C. Lawson

(Law 74b) A.C. Lawson, U. Engel und K. Baberschke, to be published in Phys. Lett. (1974)

(Mak 69) K. Maki in: R.D. Parks, Superconductivity Vol.2, S. 1041 Marcel Dekker, Inc., New York (1969)

(Mat 58) B.T. Matthias, H. Suhl und E. Corenzwit, Phys.Rev.Lett. 1 449 (1958)

(McM 68) W.L.McMillan, Phys.Rev. 167, 331 (1968)

(Mor 63) T. Moriya, J.Phys. Soc. Japan 18, S.16 (1963)

(Mrl 62) P. Morel, P.W. Anderson, Phys.Rev. 125, 1263 (1962)

(Obr 62) W. Obrowski, Z.f.Metallkunde 53, 736 (1962)

(Oku 68) N. Okubo, J. Masuda, Phys.Rev.Lett. 20, 1475 (1968)

(Orb 73) R. Orbach, M. Peter und D. Shaltiel, in: EPR of Magnetic Ions in Metals, Proceedings of the Conference of Haute-Nedaz, Genf (1973)

(Orb 74) R. Orbach, Los Angeles/USA, preprint (1974)

(Ovh 53) A. Overhauser, Phys.Rev. 89, 689 (1953)

(Pet 62) M. Peter, D. Shaltiel, J.H. Wernick, H.J. Williams, J.B. Mock und R.C. Sherwood, Phys.Rev. 126, 1395 (1962)

(Pet 67) M. Peter, J. Dupraz und H. Cottet, Helv.Phys.Acta 40, 301 (1967)

(Ple 72) T. Plefka, Phys.Stat.Sol. b51, K 113 (1972)

(Red 67) A.G. Redfield, Phys.Rev. 162, 367 (1967)

(Ret 73) C. Rettori, D. Davidov, P. Chaikin und R. Orbach, Phys.Rev.Lett. 30, 437 (1973)

(Ric 69) G. Rickayzen in: R.D. Parks, Superconductivity Vol.1 S.51, Marcel Dekker Inc., New York (1969)

(Rot 73) S. Roth, K. Ibel und W. Just, J.Phys. C6, 3465 (1973)

(Sch 72) W. Schäfer, H.K. Schmidt, B. Elschner und K.H.J. Buschow, Z. Physik 254, 1 (1972)

(Scr 74) W. Schrittenlacher, Diplomarbeit, FU Berlin (1974)

(Sha 64) D. Shaltiel, J.H. Wernick und V. Jaccarino, J.Appl.Phys. 35, 978 (1964)

(Sha 67) D. Shaltiel in: Hyperfine Interactions, S. 737 Ed. A.J. Freeman and R.B. Frankel, Academic Press, New York, London (1967)

(She 74) R. Shelton, La Jolla/USA, private Mitteilung

(Shi 63) M. Shimizu, T. Takahashi, A. Katsuki, J.Phys.Soc.Japan 18, 1192 (1963)
A. Katsuki, M. Shimizu, J.Phys.Soc.Japan 21, 279 (1966)

(Shi 66) M. Shimizu, A. Katsuki und K. Ohmori, J.Phys.Soc.Japan 21, 1922 (1966)
M. Shimizu, T. Takahashi, J.Phys.Soc.Japan 15, 2236 (1960)

(Shw 71) R.W. Shaw und W.W. Warren, Phys.Rev. B3, 1562 (1971)

(Sun 71) S.F. Sun und K. Schnitzke, Phys.Lett. 35A, 263 (1971)

(Swi 74) A.C.Switendick, Los Alamos/USA, private Mitteilung (1974)

(VOs 63) D.O. Van Ostenburg, D.J. Lam, M. Shimizu, und A. Katsuki, J.Phys.Soc.Japan 18, 1744 (1963)

(VVl 66) J.H. Van Vleck, Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities, Oxford University Press (1966)

(Wat 67) R.E. Watson, in: Hyperfine Interactions, S. 413, Ed. A.J. Freeman and R.B. Frankel, Academic Press, New York, London (1967)

(Wat 69) R.E. Watson, A.J. Freeman, und S. Koide, Phys.Rev. 186, 625 (1969)
R.E. Watson, S. Koide, M.Peter und A.J. Freeman, Phys.Rev. 139, A167 (1965)

(Wei 72) G. Weimann, B. Elschner, K.H.J. Buschow und R.P. van Stapele, Sol.State Comm. 11, 871 (1972)

(Wil 70) M. Wilhelm und B. Hillenbrand, Z.f.Naturforschung 26a, 141 (1971)

(Wil 73) M. Wilhelm, Siemens/Erlangen, private Mitteilung (1973)

(Yos 57) K. Yosida, Phys.Rev. 107, 396 (1957)
und Phys.Rev. 106, 893 (1957)

Die vorliegende Arbeit wurde im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin durchgeführt. Herrn Prof. S. Hüfner danke ich für zahlreiche Diskussionen und sein permanentes Interesse an dieser Arbeit. Für die intensive Betreuung und Unterstützung dieser Dissertation bin ich Herrn Dr. K. Baberschke zu Dank verpflichtet. Bei allen Mitgliedern der Metallgruppe, besonders bei Dipl.-Phys. G. Koopmann möchte ich mich für die stets gute Zusammenarbeit und zahlreiche Hilfen bedanken. Der Firma Siemens/Erlangen und den Herren Dr. M. Wilhelm, Dr. B. Hillenbrand sowie W. Liebisch sei für ihre Anregungen und die Unterstützung bei der Probenpräparation gedankt. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, SFB 161, mit Sach- und Personalmitteln gefördert.

Lebenslauf

Name:	Ulrich Engel
Geburtstag, -ort:	1. November 1944, Jena/Thüringen
Familienstand:	verheiratet, 2 Kinder
Schule:	Grundschule ab 1952 in München 1966 Abschluß mit dem Abitur
Universität:	Sommersemester 1966 Beginn des Physik-Studiums an der TH Darmstadt. Vordiplom 1968. Studienabschluß mit dem Diplom im Juli 1971. Seit September 1971 Wissenschaftlicher Assistent am IV. Physikalischen Institut der Freien Universität Berlin. Ab November 1972 Angestellter der Deutschen Forschungsgemeinschaft.